

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**SÍNTESE, ELETROPOLIMERIZAÇÃO E ATIVIDADE
ELETROCATALÍTICA DE DERIVADOS DE SALEN**

Sara Marlene Quintela Realista

Dissertação

Mestrado em Química

Área de Especialização em Química

2013

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**SÍNTESE, ELETROPOLIMERIZAÇÃO E ATIVIDADE
ELETROCATALÍTICA DE DERIVADOS DE SALEN**

Sara Marlene Quintela Realista

Dissertação

Mestrado em Química

Área de Especialização em Química

Orientação: Professora Doutora Maria José Diogo da Silva Calhorda

e

Doutora Ana Isabel Carita Valente Melato

2013

À minha eterna Ama

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Maria José Calhorda por quem tenho uma grande admiração. O meu gigante obrigado por todos os conhecimentos transmitidos enquanto minha professora e orientadora e por todo o apoio prestado neste meu, ainda, pequeno percurso. Quero agradecer também à Doutora Ana Melato por me ter orientado durante este ano, com quem tive imenso prazer em trabalhar. O meu muito obrigado pelos conhecimentos transmitidos, apoio prestado e pela ótima disposição!

Ao Doutor Paulo Martinho cujo nome deveria estar também presente como orientador desta tese (mas estará noutra, esperemos!). É difícil arranjar palavras para agradecer tanto quanto aquilo que merece (que é mesmo muito!). Foi com a sua excelência a nível científico e humano que muito aprendi ao longo deste ano. Obrigada por tudo!

Quero agradecer à Doutora Ana Mourato com quem iniciei esta etapa e que muito me ajudou! Muito obrigada pelos sábios conselhos e pelas oportunidades que me deu! Quero também homenagear a Professora Doutora Luísa Abrantes que apoiou esta aventura e que me deu o grande gosto que tenho pela eletroquímica! Um obrigado ao Grupo de Química Inorgânica e Teórica ao qual pertenço com muito orgulho desde que me iniciei na investigação. Agradeço ao Grupo de Eletroquímica Interfacial, que tão bem me acolheu! Obrigada à Doutora Ana Viana pela obtenção das imagens de AFM e pelo inestimável valor das discussões e sugestões dadas para a sua análise. Agradeço também ao Doutor Jorge Correia pela discussão sobre detalhes apresentados nesta tese.

O meu agradecimento à Professora Doutora Ana Rego pela realização das análises de XPS e pela sua disponibilidade, sempre com ótima disposição, para discutir os resultados. Obrigada pelos conhecimentos transmitidos. Quero agradecer à Doutora Virgínia Ferreira pelos preciosos conhecimentos transmitidos para a interpretação dos resultados de EQCM! Agradeço imenso a paciência e a disponibilidade! Muito obrigada!

Agradeço aos meus colegas de laboratório Bernardo (eterno parceiro), Miguel, Caio, Teresa, Cristina, Filipa e Isabel com quem aprendi muito em todos os aspetos! Um agradecimento gigante aos meus amigos, à Flor e à Cátia e em especial ao Ricardo Lima (saudades) pelo grande apoio!

Agradeço individualmente à Ana Isabel e à Marta Saraiva. Um gigante obrigado à Ana Isabel pela ajuda preciosa para a interpretação dos espectros de RMN. Sinto-me muito feliz por ter conhecido uma pessoa como ela! Obrigada pela amizade e apoio, estarei sempre presente! Obrigada Marta Saraiva pelo apoio incondicional, sábios conselhos e transmissão dos seus conhecimentos (ainda lhe agradeço muito o que fez por mim na licenciatura, e vou agradecer para sempre!). Obrigada às duas por me ter ajudado sempre a estar no bom caminho e pelos momentos sempre agradáveis no laboratório! Um ambiente espetacular!

Aos meus pais e à minha eterna ama, a quem agradeço o apoio e amor incondicional! Tudo o que sou é graças a eles! Espero que tenham orgulho em mim como eu tenho neles.

Por fim, o meu maior agradecimento é feito ao Leandro pela sua compreensão, paciência e amparo ao longo destes anos juntos. Foi graças a ele que cheguei até aqui, e foi, sem dúvida, o meu maior pilar. Quando o cansaço apertava, ou de vez em quando o desespero, ele estava sempre lá para me ajudar, e conseguia sempre levantar-me! Peço-lhe também desculpa pelas poucas férias e saídas. Obrigada por todo o carinho e amor! Estarei sempre aqui para o que der e vier!

Resumo

Sintetizaram-se complexos binucleares simétricos e assimétricos derivados de *salen* (bases de Schiff) com centros metálicos Ni(II) e Cu(II). Apresentam-se seis novos complexos binucleares assimétricos e uma nova via sintética (*one-pot*) para os complexos simétricos e precursores. Os rendimentos para os complexos precursores e simétricos foram elevados e satisfatórios para os complexos assimétricos. Os complexos foram devidamente caracterizados recorrendo a ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*, espectrometria de massa e análise elementar, e foram obtidos, maioritariamente, na sua forma solvatada.

A eletropolimerização potenciodinâmica dos complexos (um contendo Ni(II) e outro contendo Cu(II)) em platina foi estudada utilizando soluções de 1 mM do monómero e 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. Utilizaram-se diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s⁻¹) para o crescimento dos filmes. Investigou-se o efeito desta condição de eletropolimerização nas características eletroquímicas e morfológicas dos filmes verificando-se que os polímeros contendo cobre possuem maior eletroatividade e rugosidade.

Estudos de EQCM revelaram que no fim do primeiro ciclo de eletropolimerização existe uma deposição de massa maior para o polímero contendo níquel. A conversão de oxidação-redução dos filmes é também estudada indicando um fluxo em sentidos opostos de aniões PF₆⁻ e solvente.

A técnica de XPS indicou a composição esperada para os filmes e a perda de centros metálicos durante o processo de eletropolimerização, sendo este mais significativo para o caso do Ni(II).

Por fim, os estudos eletrocatalíticos indicaram a redução de oxigénio mais significativa para os polímeros obtidos a 200 mV s⁻¹. O polímero contendo Cu(II) mostra um potencial mais positivo, com início do processo a 0,08 V. Os elétrodos modificados mostram menor capacidade para reduzir o oxigénio do que a platina com início do processo a 0,21 V.

Palavras-chave: cobre, níquel, bases de Schiff, eletropolimerização, redução de oxigénio.

Abstract

Salen derived symmetric and asymmetric Schiff base binuclear Ni(II) and Cu(II) complexes were synthesised. Six new asymmetric binuclear complexes are reported and a new one-pot synthesis for symmetric complexes and precursors is presented. While both precursors and symmetric complexes were obtained in good yields, the synthesis of asymmetric complexes produced satisfactory yields. All complexes were characterised by nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis being mostly obtained in their solvated forms.

The complexes (either with Ni(II) or Cu(II)) were potentiodynamically eletropolymerised in platinum from a 1mM dichloromethane solution of monomer and 0.1 M TBAPF₆. Different polymerisation sweep rates (50, 100 and 200 mV s⁻¹) were used and their effect on electrochemical and morphological film properties studied. The polymers containing Cu(II) formed more electroactive and rough films than the polymers containing Ni(II).

EQCM studies revealed that after the first cycle the Ni(II) polymer had higher deposited mass on the electrode surface. Redox conversions of the films were also studied by EQCM indicating that opposite fluxes of PF₆⁻ anions and solvent are present.

The elemental composition of the polymeric films was determined by XPS revealing the loss of metal centres during the electropolymerisation process being more pronounced for Ni(II).

Finally, electrocatalytic studies for oxygen reduction showed better performance for polymers grown using 200 mV s⁻¹. The Cu(II) polymer displayed a more positive potential, with the reduction process starting at 0.08 V. These new modified electrodes showed lower ability to reduce oxygen than the reference platinum (reduction process starts at 0.21 V).

Keywords copper, nickel, Schiff base, electropolymerisation, oxygen.

Abreviaturas

µg	micrograma	MeOH	metanol
µm	micrómetro	mf	Muito fraca
AFM	Microscopia de força atômica	mol	mole
APT	Attached proton test	mV	milivolt
C	Coulomb	nm	nanómetro
COSY	Correlation spectroscopy	OAc	acetato
DMF	dimetilformamida	PBD	Probe beam deflection
DMSO	dimetilsulfóxido	PBS	Phosphate buffer solution
DMSO-<i>d</i>₆	Dimetilsulfóxido deuterado	PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
EA	Elemental analysis	ppm	Partes por milhão
EDOT_h	3,4-etilenodioxítiofeno	Q	Carga
E_p	Potencial de pico	Q_o	Carga de oxidação
EQCM	Microbalança de cristal de quartzo	Q_R	Carga de redução
ESC	Eléctrodo saturado de calomelanos	RMN	Ressonância magnética nuclear
EtOH	Etanol	R_q	Rugosidade
eV	Eletrão-volt	RRO	Reação de redução de oxigénio
f	Fraco	s	singlete
F	Forte	Salen	<i>N,N'</i> - bis(salicilideno)etilenodiamina
FT-ICR	Fourier transform ion cyclotron resonance	Salphen	<i>N,N'</i> – (bis(salicilideno)fenilenodiamina
HMQC	Heteronuclear multiple quantum correlation	SaltMe	<i>N,N'</i> – bis(salicilideno)(1,2-dimetil)etilenodiamina)
HQBC	Heteronuclear multiple bond correlation	SAM	Self assembled monolayer
HR-ESI/MS		t	Tripleto
HR-MS	High resolution mass spectroscopy	TBAPF₆	Tetrabutylamónio hexafluorofosfato
IV	Infravermelho	TOCSY	Total correlation spectroscopy
m	Médio (IV) ou multipleteo (RMN)	V	volt
m/z	Massa/carga	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
mA	miliampére	δ	Desvio químico
mC	Milicoulomb	Δm	Variação de massa
MeCN	acetonitrilo	Γ	Número de unidades monoméricas

Índice Geral

1. Introdução	1
1.1. Complexos derivados de salen, N,N' – bis(salicilideno)etilenodiamina	3
1.2. Elétrodos modificados baseados em complexos metal-salen e seus derivados	6
1.3. Aplicações dos elétrodos modificados com filmes poli(salen) e derivados	13
1.4. Âmbito e objetivos desta dissertação	17
1.5. Referências	18
2. Síntese e caracterização dos complexos de Ni(II) e Cu(II)	21
2.1. Síntese dos complexos simétricos e assimétricos de Ni(II) e Cu(II)	23
2.2. Caracterização dos complexos simétricos e assimétricos de Ni(II) e Cu(II)	26
2.2.1. <i>Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	26
2.2.2. <i>Espetroscopia de ressonância magnética nuclear</i>	28
2.2.3. <i>Espectrometria de Massa</i>	33
2.2.4. <i>Análise Elementar</i>	34
2.3. Conclusões	35
2.4. Referências	35
3. Preparação e caracterização de elétrodos modificados com complexos de Ni(II) e Cu(II)	37
3.1. Polimerização potenciodinâmica dos complexos	39
3.2. Efeito das condições de eletropolimerização nas propriedades eletroquímicas, morfológicas e estruturais dos filmes	46
3.2.1. <i>Comportamento de oxidação-redução dos filmes</i>	46
3.2.2. <i>Propriedades morfológicas dos filmes</i>	53
3.2.3. <i>Propriedades estruturais dos filmes</i>	56
3.3. Conclusões	59
3.4. Referências	60
4. Atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigênio	63
4.1. Ensaios preliminares da atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigênio	65
4.2. Conclusões	68
4.3. Referências	68
5. Conclusões e perspectivas futuras	71

6. Parte Experimental	75
6.1. Detalhes experimentais gerais	77
6.1.1. Reagente e solventes utilizados	77
6.1.2. Células e eletrodos	77
6.2. Técnicas e instrumentação	79
6.2.1. Detalhes gerais	79
6.2.2. Descrição das técnicas utilizadas	80
6.2.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	80
6.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho	82
6.2.2.3. Análise Elementar	83
6.2.2.4. Espetrometria de massa	83
6.2.2.5. Voltametria cíclica	84
6.2.2.6. Microbalança de cristal de quartzo	85
6.2.2.7. Microscopia de força atômica	86
6.2.2.8. Espectroscopia de fotoeletrão de raios-X	89
6.3. Síntese e caracterização dos compostos	90
6.3.1. Síntese do complexo $[NiL_H(NH_2)_2]$	90
6.3.2. Síntese do complexo $[Ni(L_H)Ni(L_{C(CH_3)_3})]$	92
6.3.3. Síntese do complexo $[Ni(L_H)Ni(L_{OC_{12}})]$	94
6.3.4. Síntese do complexo $[Ni(L_H)Ni(L_{CH_2CH=CH_2})]$	95
6.3.5. Síntese do complexo $[Ni_2(L_{C(CH_3)_3})_2]$	95
6.3.6. Síntese do complexo $[CuL_H(NH_2)_2]$	97
6.3.7. Síntese do complexo $[Cu(L_H)Cu(L_{C(CH_3)_3})]$	98
6.3.8. Síntese do complexo $[Cu(L_H)Cu(L_{OC_{12}})]$	98
6.3.9. Síntese do complexo $[Cu(L_H)Cu(L_{CH_2CH=CH_2})]$	99
6.3.10. Síntese do complexo $[Cu_2(L_{C(CH_3)_3})_2]$	100
6.4. Referências	100
Anexos	103

Índice de figuras

Figura 1.1 – Mecanismo reacional para a síntese de bases de Schiff.	3
Figura 1.2 – <i>Salen</i> e respetiva complexação com diferentes centros metálicos ($M(salen)$).	3
Figura 1.3 – Alguns exemplos de complexos da família <i>salen</i> .	4
Figura 1.4 – Complexos assimétricos de cobre estudados por Bu <i>et al.</i>	5
Figura 1.5 – Exemplos de complexos de $Zn(II)$ - <i>salphen</i> assimétricos.	5
Figura 1.6 – Estrutura dos complexos bis- <i>salphen</i> sintetizados por Audebert <i>et al.</i>	6
Figura 1.7 – Esquema sintético adotado por Castilla <i>et al.</i> e Curreli <i>et al.</i>	6
Figura 1.8 – Alguns exemplos de estruturas de polímeros condutores orgânicos.	7
Figura 1.9 – Ilustração esquemática da eletropolimerização do EDOT _H (3,4-etilenodioxitiofeno).	8
Figura 1.10 – Exemplos de monómeros com unidades polimerizáveis.	9
Figura 1.11 – Complexos sintetizados por Goldsby <i>et al.</i>	10
Figura 1.12 – Monómero estudado por Vilas-Boas <i>et al.</i> em 1998.	12
Figura 1.13 – Polímeros com estrutura “tipo escada”.	13
Figura 1.14 – Esquemas explicativos de eletrocatalise homogénea e heterogénea.	15
Figura 1.15 – Eletroquímica do oxigénio.	16
Figura 1.16 – Complexos sintetizados no âmbito do Mestrado. $M = Ni$ e Cu	18
Figura 2.1 – Espectros de 1H RMN ($DMSO-d_6$) dos complexos A , 1 e 4 .	29
Figura 2.2 - Espectro 2D TOCSY do composto $[NiL_H(NH_2)_2]$	30
Figura 2.3 – Ampliação do espectro 2D TOCSY ($DMSO-d_6$) do composto 1 (espectro total encontra-se na figura 8 dos anexos).	32
Figura 2.4 – Espectros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de $Cu(II)$ 8 .	34

Figura 3.1 – Estruturas dos complexos de Ni(II) e Cu(II) passíveis de serem eletropolimerizados. 39

Figura 3.2 – (A) Voltamogramas cíclicos da polimerização potenciodinâmica de **1** (A1) e **5** (A2); inserção: voltamogramas cíclicos do comportamento em solução dos monómeros; (B) Representação do primeiro (linha encarnada) e último (linha azul) ciclos da polimerização de **1** (B1) e **5** (B2). 41

Resposta da Pt (linha preta) numa solução 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. Eléttrodo de trabalho de Pt, soluções de 1mM de monómero + 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 3.3 - (A) Voltamogramas cíclicos da polimerização potenciodinâmica de **1**, (B) variação de massa em função do potencial aplicado e (C) variação de massa em função da carga do polímero, ao longo dos vários ciclos da polimerização a (1) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e (2) $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Soluções de 1mM de monómero e 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. 44

Figura 3.4 - (A) Voltamogramas cíclicos da polimerização potenciodinâmica de **5**, (B) variação de massa em função do potencial aplicado e (C) variação de massa em função da carga do polímero, ao longo dos vários ciclos da polimerização, a uma velocidade de varrimento de (1) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (2) $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Soluções de 1mM de monómero e 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. 45

Figura 3.5 – Voltamogramas cíclicos dos filmes **Poli1** (Ni(II)) e **Poli5** (Cu(II)), obtidos com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}), em solução isenta de monómero (0,1 M TBAPF₆ em diclorometano), a 50 mV s^{-1} . 47

Figura 3.6 - (A) Voltamogramas cíclicos da caracterização eletroquímica a 50 mV s^{-1} de **Poli1_200** e correspondente variação de massa em função do potencial aplicado e (B) variação de massa em função da carga redox do polímero ao longo da caracterização eletroquímica (três primeiros ciclos). Solução isenta de monómero: 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. 50

Figura 3.7 - (A) Voltamogramas cíclicos da caracterização eletroquímica a 50 mV s^{-1} de **Poli5_200** e correspondente variação de massa em função do potencial aplicado e (B) variação de massa em função da carga redox do polímero ao longo da caracterização eletroquímica (três primeiros ciclos). Solução isenta de monómero: 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. 50

Figura 3.8 – Imagens de AFM no modo contacto intermitente do **Poli1** obtido com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}). Imagens 3D (600 nm x 600 nm), 2D (1 μm x 1 μm) e respetivos perfis (500 nm) obtidos. (Z = 40 nm) 54

Figura 3.9 - Imagens de AFM no modo intermitente do **Poli5** obtido com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}). Imagens 3D (1 μm x 1 μm), 2D (2 μm x 2 μm) e respetivos perfis (500 nm) obtidos. (Z = 40 nm) 55

Figura 3.10 – Imagens 3D e respetivo perfil dos polímeros **1** e **5** crescido à mesma velocidade de varrimento, 200 mV s^{-1} 55

Figura 3.11 – Espectros de XPS nas gamas de energia correspondentes a C (1s), O (1s), N (1s), Ni e Cu (2p) e respetivas decomposições dos picos dos polímeros **Poli1_100** e **Poli5_100**. 57

Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, dos filmes **Poli1**, **Poli5** (obtidos a diferentes velocidades 50, 100 e 200 mV s^{-1}) e Pt, , em 0,1 M solução tampão de fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), pH 7,0, na presença (linhas sólidas) e na ausência (linha tracejada) de oxigénio. 66

Figura 4.2 – Voltamogramas cíclicos, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, na presença de O_2 para o Poli1_200 , Poli5_200 e Platina, numa solução 0,1 M tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), pH = 7,0	67
Figura 1 – Espectro 2D COSY (DMSO-d^6) do composto $[\text{NiL}_\text{H}(\text{NH}_2)_2]$ (A)	103
Figura 2 - Espectro 2D HMQC (DMSO-d^6) do composto $[\text{NiL}_\text{H}(\text{NH}_2)_2]$ (A)	103
Figura 3 - Espectro 2D HMBC (DMSO-d^6) do composto $[\text{NiL}_\text{H}(\text{NH}_2)_2]$ (A)	104
Figura 4 - Espectro 2D TOCSY (DMSO-d^6) do composto $[\text{NiL}_\text{H}(\text{NH}_2)_2]$ (A)	104
Figura 5 - Espectro 2D COSY (DMSO-d^6) do composto $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)	105
Figura 6 - Espectro 2D HMQC (DMSO-d^6) do composto $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)	105
Figura 7 - Espectro 2D HMBC (DMSO-d^6) do composto $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)	106
Figura 8 - Espectro 2D TOCSY (DMSO-d^6) do composto $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)	106
Figura 9 - Espectros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Ni(II) 2 .	107
Figura 10 - Espectros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Ni(II) 3 .	108
Figura 11 - Espectros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Cu(II) 5 .	109
Figura 12 - Espectros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Cu(II) 6 .	110

Figura 13 - Espetros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Cu(II) **6** da unidade com um só cobre encontrada na amostra. 111

Figura 14 - Espetros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Cu(II) **7**. 112

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos da eletropolimerização dos monómeros **1** e **5** em platina, a partir de uma solução de 1mM de monómero em 0,1 M TBAPF₆ e diclorometano (linha preta). Polimerização potenciodinâmica e comportamento dos monómeros em solução de **1** (**Poli1_50/100**) e **5** (**Poli5_50/100**) a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e a 100 mV s^{-1} 113

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Tabela com as reações intermediárias que ocorrem na RRO	16
Tabela 2.1 – Bandas de infravermelho (cm^{-1}) dos complexos de Ni(II) e Cu(II) A , B e 1-8 .	27
Tabela 2.2 – Desvios químicos (δ /ppm) de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos de Ni(II) A e 1 .	29
Tabela 2.3 – Valores (m/z) dos picos das moléculas na forma protonada $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculado com base na fórmula molecular e o valor experimental.	33
Tabela 3.1 – Potenciais de eletrodo dos processos presentes nos voltamogramas cíclicos de polimerização dos monómeros 1 e 5 do 1º e 15º ciclos a diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}).	40
Tabela 3.2 – Valores dos potenciais de pico para os polímeros 1 e 5 obtidos às diferentes velocidades de varrimento 50, 100 e 200 mV s^{-1} , cargas de oxidação e redução e respetiva razão.	47
Tabela 3.3 – Valores de Q_{ox} e Q_{pol} (mC cm^{-2}) e razão $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{pol}}$ (%) para os polímeros formados a 200 mV s^{-1} .	52
Tabela 3.4 – Número de unidades monoméricas (mol cm^{-2}) para os polímeros Poli1_200 e Poli5_200 .	52
Tabela 3.5 – Valores das energias de ligação (eV) retiradas dos espectros do sólido do composto 1 , Poli1_100 e Poli5_100 .	57
Tabela 3.6 – Razões atômicas calculadas e experimentais para o sólido do complexo 1 e para os polímeros Poli1_100 e Poli5_100 .	59
Tabela 4.1 – Valores de potenciais (V vs. ESC) retirados dos voltamogramas cíclicos na presença de oxigénio para os diferentes polímeros. 0,1 M solução tampão de fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), pH 7,0.	67



Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

1.1. Complexos derivados de salen, *N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamina

Um grupo funcional constituído por uma dupla ligação carbono-azoto, onde o azoto estabelece uma ligação com uma entidade que não é o átomo de hidrogénio, por exemplo um grupo arilo ou alquilo, é denominado base de Schiff.¹ As bases de Schiff foram referidas pela primeira vez em 1864 por Hugo Schiff e podem ser sintetizadas através de uma reação de condensação de um aldeído ou cetona com uma amina primária, catalisada por ácido, (fig.1.1).²

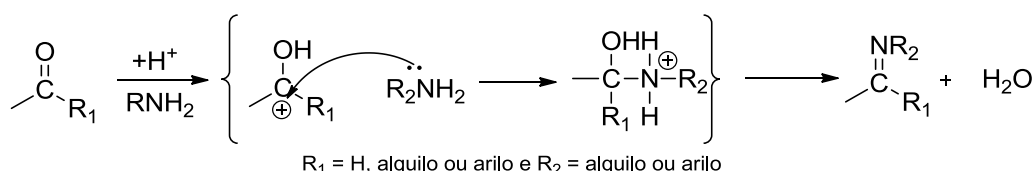


Figura 1.1 – Mecanismo reacional para a síntese de bases de Schiff²

Nem sempre é necessário recorrer a um catalisador, neste caso um ácido, para que a condensação ocorra. Ao utilizar-se metanol ou etanol, como solvente no meio reacional, ocorre a formação de uma base de Schiff sem ser normalmente necessária a adição de ácido.

Uma grande parte das bases de Schiff possui um grupo hidroxilo próximo da função imina. Foi em 1869 que Schiff preparou compostos deste tipo através da reação entre diversas aminas primárias e o 2-hidroxibenzaldeído, mais conhecido como salicilaldeído. É desta via sintética que surge o *salen* (*N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamina), e é a partir dele que começa uma grande família de ligandos tetradentados (N_2O_2) capazes de se coordenarem a uma grande variedade de metais (fig.1.2). O *salen* é o ligando mais simples da família sendo sintetizado através da reação entre dois equivalentes de salicilaldeído e um equivalente de etilenodiamina.^{3, 4}

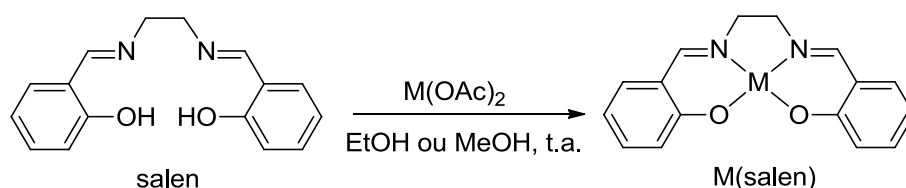


Figura 1.2 – Salen e respetiva complexação com diferentes centros metálicos ($M(\text{salen})$)

Utilizando diferentes derivados de salicilaldeído e/ou aminas pode chegar-se a uma extensa variedade de compostos deste tipo. Na figura 1.3 pode observar-se alguns exemplos de compostos derivados de *salen*.⁵

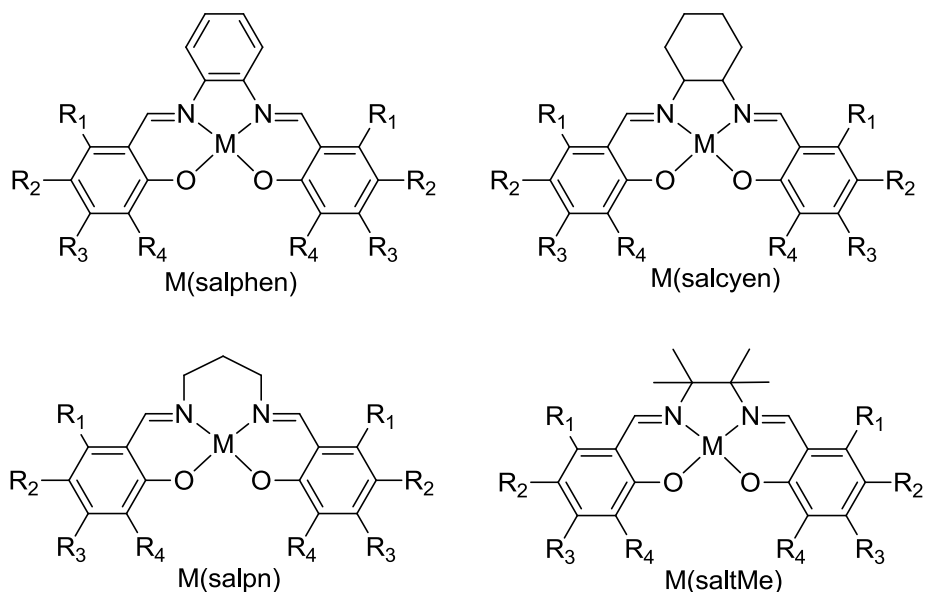


Figura 1.3 – Alguns exemplos de complexos da família *salen* ^{4,5}

Os complexos metálicos derivados de bases de Schiff têm recebido menos atenção do que as porfirinas ou ftalocianinas em química supramolecular. Em comparação com as porfirinas e ftalocianinas, as bases de Schiff são de fácil preparação, económicas e possuem, também, excelentes propriedades quelantes.⁶⁻⁸ O grande desenvolvimento científico deste tipo de compostos aconteceu quando Zhang *et al.* ⁹, em 1990, investigaram epoxidação enantiosseletiva usando o complexo [Mn(salen)] como catalisador. A partir deste acontecimento os complexos de *salen* simétricos e assimétricos foram intensivamente usados em catálise assimétrica: oxidação de hidrocarbonetos, cicloadição assimétrica de Diels-Alder, abertura assimétrica de epóxidos, alquilação de aldeídos, oxidação de álcoois, adição assimétrica de reagentes organometálicos a aldeídos, entre outras reações.¹

A síntese de bases de Schiff assimétricas surge como possibilidade de conjugar as mais variadas características de diferentes compostos (aldeídos/cetonas e/ou aminas). Esta possibilidade permite a síntese de compostos com propriedades stereoquímicas e eletrónicas variáveis, numa tentativa de os tornar mais eficientes para um dado propósito, como por exemplo, melhorar o desempenho catalítico de um composto modificando unidades da sua

estrutura.¹⁰ Existe uma grande variedade de estudos com complexos assimétricos sintetizados com derivados de etilenodiamina e salicilaldeído (figura 1.4).^{6, 7}

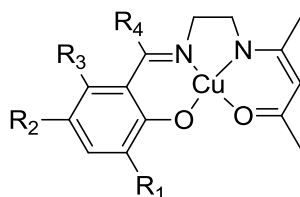


Figura 1.4 – Complexos assimétricos de cobre estudados por Bu et al.⁶

Complexos assimétricos derivados de *salphen* (*N,N'* – bis(salicilideno)fenilenodiamina) (fig. 1.5) foram sintetizados e diversas vias sintéticas foram apresentadas.^{8, 11}

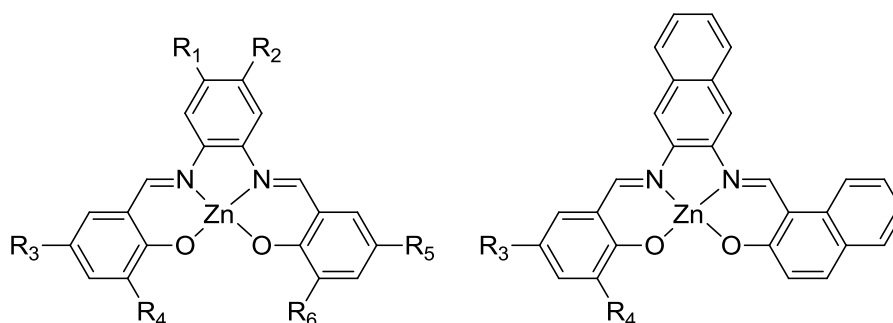


Figura 1.5 – Exemplos de complexos de Zn(II)-*salphen* assimétricos^{8, 11}

Surgem também os complexos bimetálicos derivados de *salphen* (bis-*salphen*). Diferentes versões destes complexos podem ser sintetizados aliando as características dos diferentes componentes que os podem constituir. As modificações que se podem fazer incluem, por exemplo, usar o mesmo ou diferentes centros metálicos, aldeídos e/ou aminas. Torna-se interessante a possibilidade de ter num só complexo duas unidades distintas de *salphen*, como se fossem independentes. Audbert *et al.*¹² prepararam diversos complexos bimetálicos derivados de *salphen* através de uma síntese com molde (*templated synthesis*). Com esta via sintética obtiveram complexos bis-*salphen* simétricos e assimétricos contendo dois metais diferentes e até aldeídos diferentes nas duas unidades (fig. 1.6).

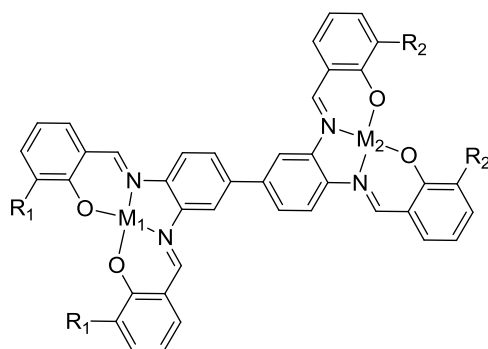


Figura 1.6 – Estrutura dos complexos bis-salphen sintetizados por Audebert *et al.*¹²

A via sintética eleita por este grupo de investigadores consiste, num primeiro passo, em sintetizar um bis(salicilaldeído) metálico (utilizando o salicilaldeído ou derivados) e de seguida fazer reagir um equivalente de 3,3'-diaminobenzidina (tetramina), de modo a dar origem a um composto contendo duas iminas. Por fim, com duas aminas ainda livres, faz-se reagir mais um bis(salicilaldeído) metálico dando origem a um produto final com quatro iminas e duas unidades de salphen iguais ($R_1 = R_2$) ou diferentes ($R_1 \neq R_2$).¹²

Castilla *et al.*¹³ e Curreli *et al.*¹⁴ sintetizaram complexos bimetálicos derivados de salphen totalmente assimétricos adotando uma síntese com molde esquematizada na fig 1.7.

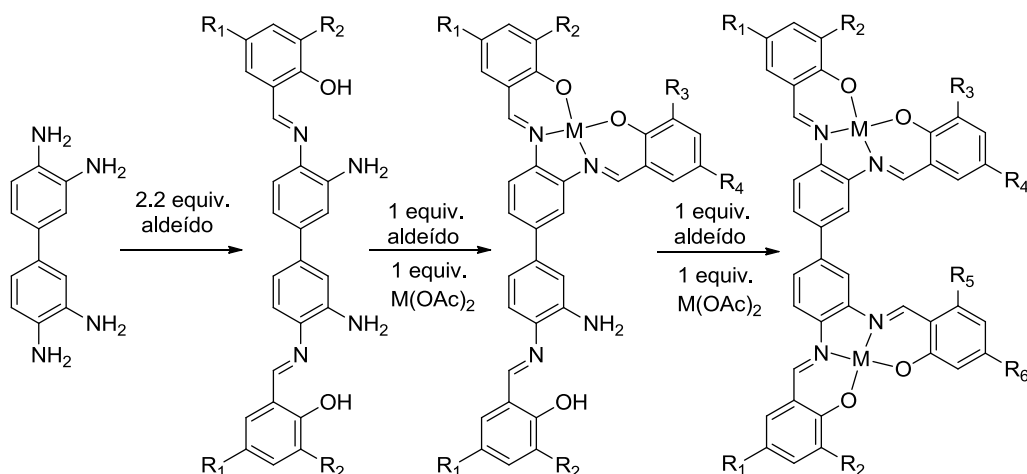


Figura 1.7 – Esquema sintético adotado por Castilla *et al.*¹³ e Curreli *et al.*¹⁴

1.2. Eléttodos modificados baseados em complexos metal-salen e seus derivados

A modificação de eléctrodos consiste na imobilização de um composto na superfície de um substrato condutor. Estes materiais funcionalizados demonstram propriedades químicas, eletroquímicas, e óticas entre outras

diferentes da sua superfície não modificada. Estes elétrodo funcionalizados são geralmente preparados com o intuito de otimizar o seu desempenho em determinados processos/funções relativamente à superfície não modificada. Podem modificar-se as superfícies de diversas maneiras: formação de monocamadas auto montadas (SAMs, *self-assembled monolayers*), através de adsorção irreversível ou ligação covalente ou por deposição Langmuir-Blodgett; ou ainda através da formação de filmes inorgânicos ou poliméricos.^{15, 16}

Os polímeros condutores conseguem combinar as propriedades elétricas e óticas dos semicondutores inorgânicos com as propriedades mecânicas e vantagens dos plásticos. As duas principais categorias de polímeros eletroquimicamente ativos são os polímeros condutores iônicos e os polímeros condutores de eletrões. Estes últimos têm sido os mais explorados, sendo os mais conhecidos: a polianilina, o polipirrole e o politiofeno (fig 1.8). Os polímeros condutores de eletrões exibem propriedades estruturais capazes do transporte e armazenamento de carga, devido a um sistema π conjugado que se estende por todo o esqueleto polimérico.¹⁷

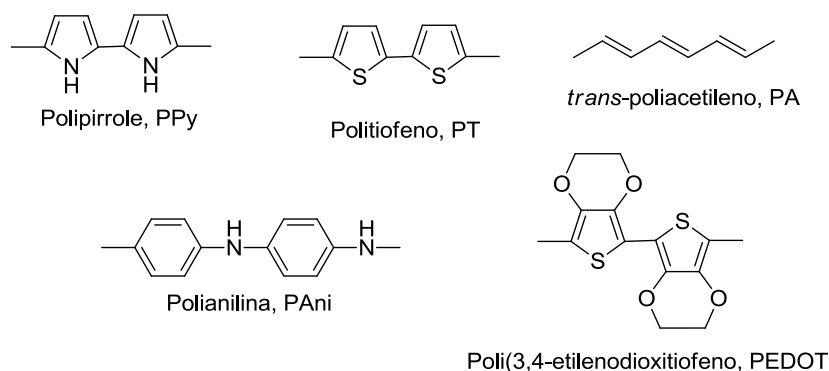


Figura 1.8 – Alguns exemplos de estruturas de polímeros condutores orgânicos.¹⁷

Estes polímeros podem ser sintetizados de modo pontenciostático (potencial constante), galvanostático (corrente constante) e/ou potendiciodinâmico (varrimento de potencial, ou voltametria cíclica). No processo de eletropolimerização, primeiro ocorre a oxidação do monómero resultando na formação de um radical catião. De seguida, formam-se espécies diradicalares através do acoplamento entre espécies oxidadas de monómero ou então, entre uma espécie oxidada e uma unidade de monómero. Formado o dímero, dá-se a oxidação do mesmo, formando novamente um radical catião que reage (como descrito anteriormente) com uma espécie oxidada ou então, com uma unidade

de monómero (fig. 1.9). É, normalmente, através destes processos que se eletropolimerizam compostos como os que estão exemplificados na figura 1.8.¹⁸

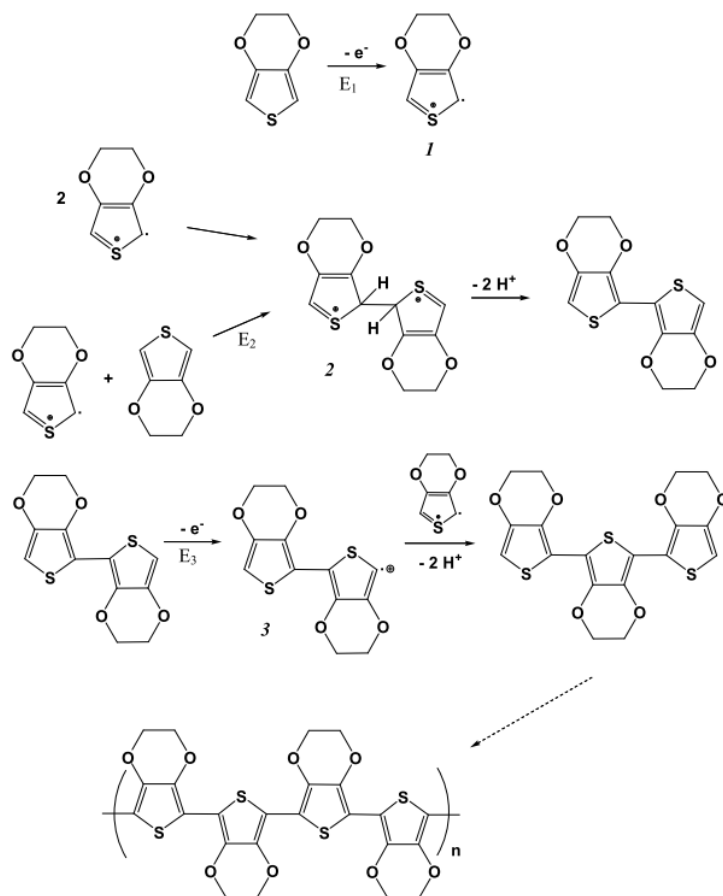


Figura 1.9 – Ilustração esquemática da eletropolimerização do EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno).¹⁸

O processo de dopagem é um fenómeno muito importante que ocorre nos polímeros condutores. Este processo indutor de elevada condutividade é diferente do fenómeno de dopagem que acontece nos semicondutores inorgânicos. Nos polímeros condutores trata-se de uma reação de transferência de carga, que resulta na oxidação ou redução parcial do polímero. Existem dois tipos de dopagem: a dopagem do tipo p, que consiste na oxidação parcial do polímero (remoção de um eletrão de uma dupla ligação, gera-se carga positiva) e a dopagem tipo n que consiste na redução parcial do polímero (ganho de um eletrão, gera-se carga negativa). No processo de dopagem/de-dopagem a eletroneutralidade do filme é mantida através da inserção (dopagem) e a expulsão (de-dopagem) de contra-íões do electrólito na matriz polimérica. Na dopagem p há a inserção/expulsão de aniões; para materiais dopados tipo n há

inserção/expulsão de cátions. Neste processo pode também ocorrer a inserção/expulsão de moléculas de solvente. O ajuste deste processo permite alterar a condutividade elétrica do polímero entre os estados isolante, semicondutor (não dopado) e condutor (dopado). A teoria de bandas é a teoria que melhor explica o mecanismo de condução elétrica nestes materiais. Quando se oxida um polímero remove-se um eletrão do seu sistema π conjugado dando origem a um radical e a um cátão. O radical e o cátão estão ligados entre si através da ressonância de carga existente na matriz polimérica, dando origem a um polarão (radical cátão de carga positiva e de spin $1/2$, associado a uma distorção local na cadeia polimérica). Este acontecimento gera novos estados eletrónicos entre as bandas de condução e de valência, onde os estados de menor energia são ocupados por eletrões desemparelhados. Continuando a oxidação do polímero remove-se um novo eletrão, dando origem à formação de um bipolarão (requer menos energia formar um bipolarão do que dois polarões distintos), aumentando a distorção local. Quando existem elevados níveis de dopagem, os bipolarões podem combinar-se com as bandas de condução e de valência, produzindo bandas parcialmente preenchidas e dando origem a uma condução semelhante à dos metais.^{15, 17, 19, 20}

Muitos investigadores recorreram à eletropolimerização para sintetizar polímeros contendo metais na sua estrutura. Para tal são necessários passos sintéticos adicionais de modo a acrescentar à estrutura dos compostos as unidades polimerizáveis mencionadas anteriormente (anilina, pirrole, tiofeno, etc). Na figura 1.10 estão alguns exemplos produzidos nesta área de investigação.²¹

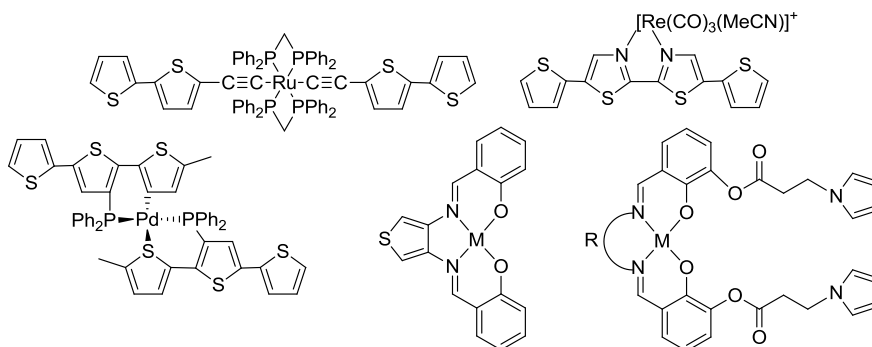


Figura 1.10 – Exemplos de monómeros com unidades polimerizáveis²¹

No que diz respeito aos polímeros metal-salen e seus derivados, os passos sintéticos para incluir na estrutura do monômero uma unidade polymerizável são dispensáveis, uma vez que, estes compostos podem ser eletropolimerizados diretamente. Tem-se, então, um polímero com um sistema de duplas ligações π conjugadas com centros metálicos ao longo do esqueleto polimérico.

Goldsby *et al.*²² sintetizaram três complexos de Ni(II) com diferentes substituintes no anel aromático (fig. 1.11) para explorar o seu mecanismo de eletropolimerização. Até à data era aceite que o acoplamento oxidativo carbono-carbono ocorria através de um mecanismo de acoplamento de radicais e que se o anel possuísse substituintes *orto* e/ou *para* em relação ao oxigénio do anel existia uma inibição da polimerização.

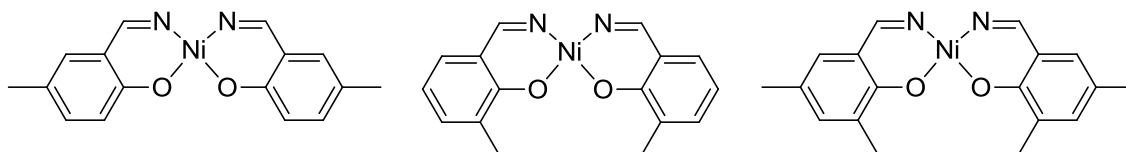


Figura 1.11 – Complexos sintetizados por Goldsby *et al.*²²

Dos três complexos apresentados na figura 1.11, a eletropolimerização apenas ocorre para o complexo que não tem substituinte na posição *para* ao átomo de oxigénio, provando assim que estes complexos são eletropolimerizados através de um mecanismo ligando-ligando. Este grupo de investigadores afirma ainda que a polimerização depende do solvente que se usa. Em solventes fortemente doadores (ex.: dimetilformamida, dimetilsulfóxido) o Ni(II) é oxidado a Ni(III) sem se observar polimerização, pois estes solventes conseguem estabilizar o centro metálico neste estado de oxidação. Por outro lado, os solventes que são fracos doadores (ex.: diclorometano, acetonitrilo) promovem a eletropolimerização, pois não estabilizam o centro metálico no estado de oxidação Ni(III).²²

Hoferkamp *et al.*²³ estudaram eletropolimerização de complexos derivados de *salen* contendo cobre. Estes filmes exibiam comportamentos eletroquímicos semelhantes, mesmo contendo metais diferentes. Complexos Ni-*salphen* mostraram-se electroquimicamente mais estáveis do que os Ni-*salen*, ao contrário dos complexos de cobre onde se constatou o comportamento oposto. Em 1991, Bedioui *et al.*²⁴ estudaram a eletropolimerização de complexos de *salen* contendo os metais Co(II), Ni(II) e Mn(III). Polimerizaram também o ligando

salen e após todas as polimerizações estudaram o comportamento eletroquímico dos polímeros.

No seguimento destes estudos, Audebert *et al.*²⁵ realizaram ensaios cinéticos para observar o primeiro intermediário eletroquimicamente gerado e medir o seu potencial formal. Fizeram-no em complexos de *salen* e seus derivados (*salphen*, entre outros) contendo cobre, cobalto e níquel. Seguiram-se eletropolimerizações de complexos contendo os mais variados metais, sendo os mais usados: zinco, cobre, cobalto, manganês e níquel. Foram realizadas medidas de condutividade nos polímeros que mostraram que aqueles com Cu-, Ni- e Co-*salen* com o substituinte metoxilo são os mais condutores, na ordem dos $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Alguns dos filmes mostraram propriedades eletrocromáticas, possuindo cores diferentes no estado reduzido e oxidado.⁵

Em 1997, Vilas-Boas *et al.*²⁶ caracterizaram um polímero de Ni-*salen* através de espectroscopias UV-visível e IV *in situ*, de modo a explorar a estrutura dos filmes e a clarificar os estados eletrônicos. Através da combinação de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas este grupo constatou que a eletropolimerização do monómero Ni-*salen* consiste num processo baseado no ligando e provavelmente acontece na posição *para* e *orto* (mistura de ambas) relativamente ao oxigénio do anel aromático. Este polímero exhibe propriedades físicas/químicas que não podem ser atribuídas a uma agregação de complexos individuais. Comporta-se como um composto polifenileno com o ião metálico a atuar como ponte entre as unidades, análogo a um polímero condutor orgânico (ex.: polianilina, polipirrole, etc). Explicam ainda a condução nestes compostos através de radicais paramagnéticos associados a estados polarão no hiato de banda. Com elevados níveis de dopagem (oxidação contínua do polímero) origina-se um bipolarão (dicatião diamagnético), novamente análogo aos polímeros condutores mais conhecidos. Posteriormente, estudaram o monómero [Ni(saltMe)] (saltMe = *N,N'* – bis(salicilideno)(1,2-dimetil)etilenodiamina)) (fig. 1.12) que deu origem a um polímero mais estável com um comportamento de oxidação-redução mais reversível do que o monómero anteriormente mencionado, [Ni(*salen*)]. Estas propriedades permitiram fazer os estudos cinéticos da propagação de carga no polímero. Concluíram que o polímero baseado no monómero da figura 1.12 exhibe os três regimes de comportamento

de transporte de carga (rápido – regime de camada fina, lento – controlo por difusão ou velocidade intermédia) dependendo da sua espessura e da escala de tempo experimental.²⁷

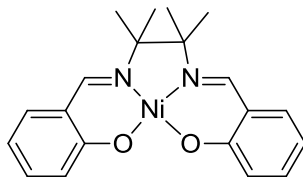


Figura 1.12 – Monómero estudado por Vilas-Boas *et al.* ²⁷ em 1998

De modo a desenvolver a investigação nestes polímeros contendo metais, este grupo de investigadores do Porto sintetizou outros monómeros, como o [Cu(salen)] e o [Cu(saltMe)]. Analogamente ao constatado para os polímeros de níquel, os polímeros de cobre comportam-se como deslocalizados (“condutores”), com os ligandos derivados de *salen* como locais eletroativos críticos. As diferenças na estrutura eletrónica destes filmes, hiatos de banda e energias, devem-se à diferença no centro metálico. Este facto faz emergir uma estratégia para a eletropolimerização de monómeros originando filmes com propriedades específicas dependendo da escolha do centro metálico.²⁸

A síntese com molde permitiu a eletropolimerização de diversos complexos bimetalícos simétricos e assimétricos. Audebert *et al.* ¹² sintetizaram complexos bimetalícos contendo níquel e cobre (fig. 1.6), mas devido à insolubilidade destes últimos a eletropolimerização só foi possível com os complexos com centro metálico Ni(II). Estes monómeros possibilitaram a síntese de polímeros tipo-escada (*ladder-type*). Os autores referiram que o grau de ligação cruzada, figura 1.13, (*crosslinking*) nestes polímeros depende do potencial de eletrossíntese. Após a eletropolimerização de um monómero, o polímero resultante foi submetido a vários ciclos de potencial, numa solução de electrólito suporte sem monómero, tendo-se verificado que os primeiros ciclos eram muito diferentes dos voltamogramas finais (depois de estabilizados). Os autores atribuem este comportamento à sobreoxidação do polímero dando origem a elevados graus de ligações cruzadas. A característica mais interessante deste tipo de polímeros é a possibilidade do controlo fácil das propriedades do filme, controlando o potencial de eletropolimerização. Para existirem mais avanços científicos utilizando monómeros bimetalícos, uma das questões mais importantes a resolver é a solubilidade.

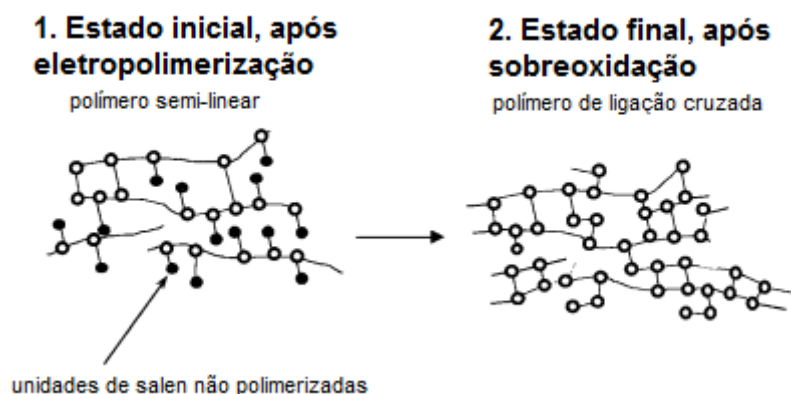


Figura 1.13 – Polímeros com estrutura “tipo escada”¹²

1.3. Aplicações dos elétrodos modificados com filmes poli(salen) e derivados

Os elétrodos modificados são atrativos devido às várias possibilidades de aplicação. Tem-se, por exemplo, a eletrocatalise (células de combustível, baterias etc.), dispositivos eletrocromáticos, quimioluminescência eletrogerada (os filmes emitem luz após a excitação eletroquímica), camadas protetoras da corrosão de superfícies, sensores dos mais diversos analitos e, finalmente, um interesse crescente em dispositivos eletrônicos moleculares que mimetizam o comportamento de díodos, transístores e outras redes elétricas.¹⁵

Os elétrodos modificados com complexos de metal-salen e seus derivados têm sido usados para as aplicações acima mencionadas.

Materiais eletrocromáticos têm sido desenvolvidos para aplicação tecnológica como janelas e rótulos inteligentes. Estes materiais têm a vantagem de na sua forma neutra se comportarem como semicondutores e após dopagem (eletroquímica) formam-se transportadores de carga levando a um aumento da condutividade, alterando a sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, a sua cor. Os poli[M(salen)] possuem propriedades eletrocromáticas e Branco *et al.*²⁹ investigaram essas propriedades em 16 polímeros com metais e substituintes fenólicos diferentes. Descobriram que as propriedades eletrocromáticas dos filmes podem ser afinadas consoante o metal presente no monómero. Estudaram monómeros com paládio, níquel e cobre constatando que os sistemas com melhor desempenho são aqueles cujos metais são Ni ou Pd.

Os polímeros metal-*salen* podem ser usados como sensores potenciométricos, amperométricos e/ou voltamétricos. Os sensores potenciométricos trabalham através da medida de um potencial de equilíbrio, isto é, o potencial ao qual a corrente é zero para o sensor *versus* um eletrodo de referência adequado. Como sensores potenciométricos, também chamados como eletrodos seletivos de íões, tem-se por exemplo o [Co(salen)] usado na detecção de nitritos por Galanji *et al.*³⁰ O mesmo grupo de investigadores usou [VO(salen)] e [Cd(salen)] para a detecção de hidrogenofosfato e tiocianato, respetivamente. Os eletrodos consistiam em membranas de poli(vinil)cloreto ou numa pasta de carbono.

Os sensores amperométricos baseiam-se no comportamento diretamente proporcional entre a corrente de pico do analito e a sua concentração em solução, enquanto que nos sensores voltamétricos esse comportamento diretamente proporcional é observado entre o potencial e a concentração do analito. Com vista à sua aplicação como sensores amperométricos/voltamétricos os eletrodos podem ser modificados com estes compostos de diversas formas: pasta de carbono, eletropolimerização, entre outras. Mao *et al.*³¹ usam os compostos [M(salen)], sendo M níquel, cobre, cobalto, ferro e manganês, na detecção de óxido nítrico. Begamini *et al.*³² fazem a detecção da amoxicilina (importante constituinte de fármacos) com um filme de [VO(salen)]. Segundo Lieu *et al.*³³, a glucose e o ácido úrico podem ser detetados usando um eletrodo contendo um polímero de [Fe(salen)]. Martin *et al.*³⁴ desenvolvem também um sensor amperométrico para a determinação de oxigénio dissolvido, baseado em filmes poliméricos de [Ni(salen)]. Estes investigadores dizem que o mecanismo ocorre através de uma reação eletrocatalítica onde o polímero anteriormente reduzido a Ni(I) se oxida de novo a Ni(II) reduzindo o oxigénio que está dissolvido em solução.

Os metais de transição são intensivamente utilizados em reações catalíticas. Quando um eletrodo pode atuar como oxidante ou redutor para gerar espécies ativas desse metal de transição e, essas mesmas espécies ativas catalisam a oxidação ou redução de determinadas espécies temos um processo eletrocatalítico. Muitas reações de eletrodo, devido à sua cinética desfavorável, ocorrem apenas ao aplicar-se um elevado sobrepotencial. Para baixar o

sobrepotencial e aumentar a velocidade da reação é necessário ter um bom eletrocatalisador, sendo o objetivo da eletrocatalise a procura de um material que faz o processo ocorrer a elevada densidade de corrente e a baixos sobrepotenciais. Isto faz da eletrocatalise uma ciência de modificação da velocidade global de reações eletroquímicas de modo a que a seletividade, rendimento e eficiência sejam maximizados. A eficiência energética da célula eletroquímica é determinada em parte pelo potencial do ânodo e do cátodo.

Existem dois tipos diferentes de eletrocatalise: homogénea e heterogénea (fig.1.14). Na eletrocatalise homogénea, a espécie catalítica não troca eletrões diretamente com o elétrodo, mas através de intermediários ou mediadores. Neste tipo de eletrocatalise as transferências eletrónicas ocorrem no seio da solução. A principal diferença entre a eletrocatalise homogénea e heterogénea é o facto de, no caso da heterogénea, a espécie catalítica estar fisicamente ligada à superfície do elétrodo em vez de livre no seio da solução.

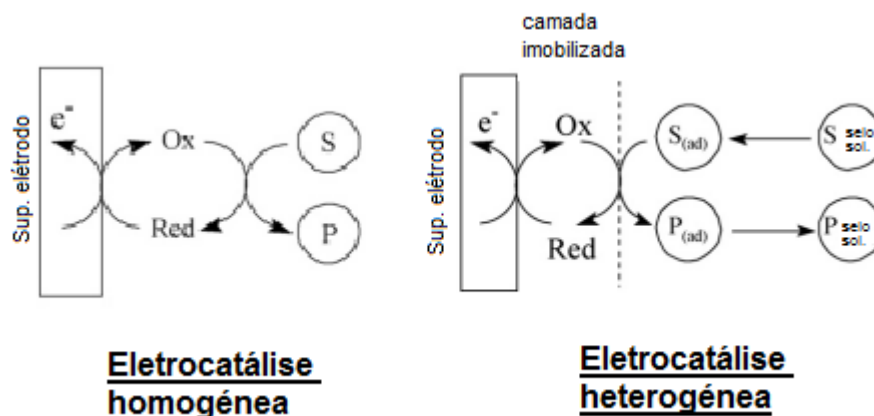


Figura 1.14 – Esquemas explicativos de eletrocatalise homogénea e heterogénea³⁵

O processo de eletrocatalise heterogénea envolve a imobilização de complexos de metais de transição na superfície do elétrodo. Este processo envolve três passos: (1) a transferência do substrato do seio da solução até à superfície do elétrodo ou até ao interior da dupla camada, (2) a transferência eletrónica entre o elétrodo e o substrato e (3) a remoção dos produtos do elétrodo que pode envolver desorção dos mesmos. Uma das maiores aplicações da eletrocatalise é em células de combustível, baterias e na oxidação de alguns compostos orgânicos como olefinas, álcoois e outras moléculas mais pequenas.³⁵

A eletrocatalise de oxigénio (RRO, reação de redução de oxigénio) tem sido bastante investigada devido ao importante papel que desempenha em sistemas de conversão de energia, como as células de combustível. (fig. 1.15)

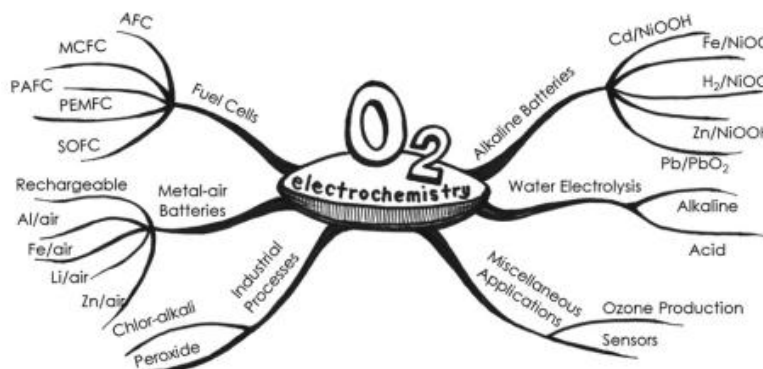


Figura 1.15 – Eletroquímica do oxigénio.³⁶

RRO é uma reação que ocorre especificamente no cátodo das células de combustível e limita a eficiência das mesmas devido à sua cinética lenta. Os melhores catalisadores para esta reação são de platina mas, devido ao seu elevado custo, muitas alternativas têm sido estudadas. As RRO em solução aquosa ocorrem principalmente através de duas vias: a redução direta de oxigénio a água através de 4 eletrões ou a redução, com 2 eletrões envolvidos, de oxigénio a peróxido de hidrogénio. Em soluções aquosas alcalinas podem também ocorrer duas vias: a redução de oxigénio ao ião hidroxilo num só passo envolvendo 4 eletrões ou a mesma reação envolvendo dois passos com 2 eletrões cada um. Em solventes apróticos não aquosos a redução de oxigénio acontece envolvendo 1 eletrão dando origem a superóxido O_2^- .³⁷ (tabela 1.1)

Tabela 1.1 – Tabela com as reações intermediárias que ocorrem na RRO³⁷

Eletrólito	RRO
Solução aquosa ácida	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
Solução aquosa alcalina	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$
Solventes apróticos não aquosos	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$

Para melhorar a cinética das RRO é necessário obter elevada corrente a um baixo sobrepotencial. Para isto acontecer a densidade de corrente de troca (densidade de corrente quando a densidade de corrente da reação direta iguala a da inversa) deve ser elevada. A magnitude desta densidade de corrente determina o quão rapidamente a reação eletroquímica pode ocorrer e depende do material de que é constituído o eléctrodo. Para o eléctrodo de platina a densidade de corrente de troca para a RRO é de 10^{-7} A cm⁻², ainda assim diversas vezes menor do que para a reação de oxidação de hidrogénio.³⁷

Os polímeros de *salen* têm sido também usados como eletrocatalisadores desta reação. Okada *et al.*³⁸ reportaram a eletroredução de oxigénio usando um polímero de [Co(salen)] e constataram que em condições neutras e básicas o desempenho catalítico do polímero era comparável à convencional platina. Também Miomandre *et al.*³⁹ testaram as propriedades eletrocatalíticas do poli(Fe-salen) para a redução de oxigénio e peróxido de hidrogénio, sendo mais eficiente para a redução de oxigénio. [VO(salen)] eletrocatalisa a redução direta de oxigénio em condições acídicas e, no caso de se ter [V(salen)] a atividade é ainda maior, segundo Tsuchida *et al.*⁴⁰ Os autores mostraram que em solução aquosa o [V(salen)] forma um complexo de hidroxilo estável resultando da ionização de H₂O coordenada. Tal facto é indicativo da interferência da transferência eletrónica intermolecular através do bloqueio do local de coordenação do oxigénio. Martin *et al.*³⁴, mencionados anteriormente, servem-se das propriedades eletrocatalíticas do filme [Ni(salen)] para a redução de oxigénio e constroem um sensor de oxigénio.

1.4. Âmbito e objetivos desta dissertação

Na presente dissertação descreve-se a síntese de complexos simétricos e assimétricos bimetálicos derivados de *salphen*, usando como metais cobre e níquel (fig. 1.16). A via de síntese adotada assemelha-se àquela publicada por Audebert *et al.*¹² Após a síntese, alguns dos complexos foram utilizados para a preparação de eléctrodos modificados por eletropolimerização. Apenas os monómeros **1**, **4**, **5** e **8** da figura 1.16 são solúveis em diclorometano (solvente não doador) e foram esses que se tentaram eletropolimerizar. Foi explorado o efeito da velocidade de varrimento usada para o crescimento dos polímeros nas

propriedades finais dos filmes, tais como morfologia, comportamento eletroquímico e estrutura. Para analisar a influência do efeito de velocidade de varrimento recorreu-se às técnicas de espectroscopia de força atômica (AFM), microbalança de cristal de quartzo (EQCM) e espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS). Para além do efeito da velocidade investiga-se ainda a influência do centro metálico (níquel e cobre) nas propriedades dos elétrodos modificados.

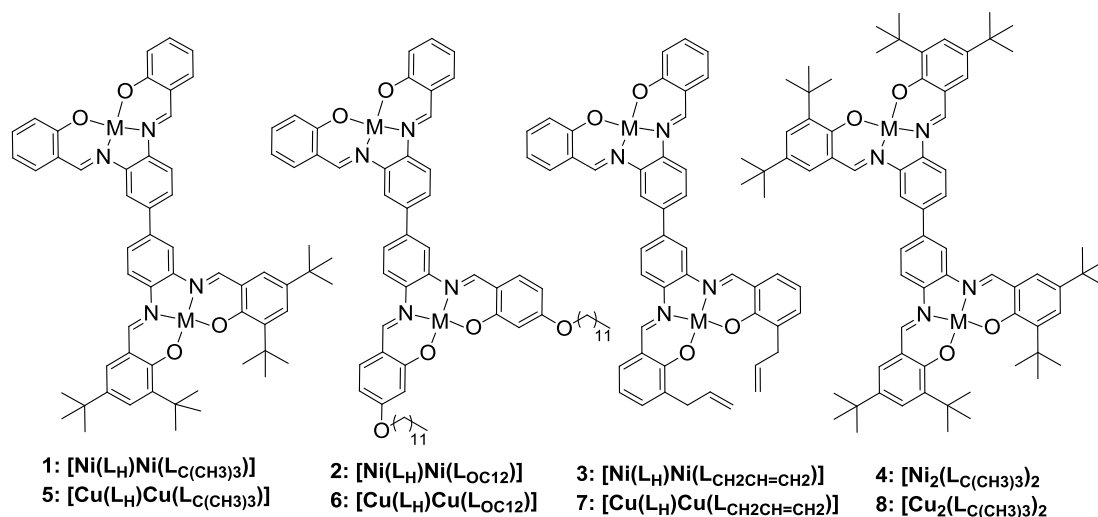


Figura 1.16 – Complexos sintetizados no âmbito do Mestrado. M = Ni e Cu

Após a eletrossíntese dos filmes foram testadas as propriedades eletrocatalíticas dos mesmos para a reação de redução de oxigénio em tampão fosfato (pH 7) com o objetivo de esclarecer a influência das condições de preparação (diferentes velocidades de varrimento e diferentes centros metálicos) no seu desempenho.

1.5. Referências

1. O. Fatibello, E. R. Dockal e L. H. Marcolino, *Anal. Lett.*, 2007, **40**, 1825-1852.
2. K. F. Purcell e J. C. Kotz, *Inorganic chemistry*, Saunders, 1977.
3. M. D. Hobday e T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **9**, 311-337.
4. A. K. Crane e M. J. MacLachlan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 17-30.
5. A. C. W. Leung e M. J. MacLachlan, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2007, **17**, 57-89.
6. X. R. Bu, C. R. Jackson, D. VanDerveer, X. Z. You, Q. J. Meng e R. X. Wang, *Polyhedron*, 1997, **16**, 2991-3001.
7. E. Kwiatkowski e M. Kwiatkowski, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 101-109.

8. A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek e J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 4743-4750.
9. W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson e E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2801-2803.
10. R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G. M. Mockler e E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 127-134.
11. A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek e J. N. H. Reek, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4626-4634.
12. P. H. Aubert, P. Audebert, M. Roche, P. Capdevielle, M. Maumy e G. Ricart, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2223-2230.
13. A. M. Castilla, S. Curreli, N. M. Carretero, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz e A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 2467-2471.
14. S. Curreli, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz e A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2863-2873.
15. A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, 1980.
16. A. J. Bard, M. Fujihira, M. Stratmann, I. Rubinstein e J. F. Rusling, *Encyclopedia of electrochemistry: Modified electrodes*, Wiley-VCH, 2007.
17. G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, 2012.
18. A. Melato, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa Faculdade de Ciências, 2009.
19. A. K. Bakhshi e G. Bhalla, *J. Sci. Ind. Res.*, 2004, **63**, 715-728.
20. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy e M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2B: Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, Springer, 2000.
21. I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley, 2006.
22. K. A. Goldsby, J. K. Blaho e L. A. Hoferkamp, *Polyhedron*, 1989, **8**, 113-115.
23. L. A. Hoferkamp e K. A. Goldsby, *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 348-352.
24. F. Bedioui, E. Labbe, S. Gutierrezgranados e J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **301**, 267-274.
25. P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle e M. Maumy, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **338**, 269-278.

26. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, P. A. Christensen e A. R. Hillman, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4919-4929.
27. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro e A. R. Hillman, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 8533-8540.
28. M. Martins, M. Vilas-Boas, B. de Castro, A. R. Hillman e C. Freire, *Electrochim. Acta*, 2005, **51**, 304-314.
29. A. Branco, C. Pinheiro, J. Fonseca, J. Tedim, A. Carneiro, A. Jorge Parola, C. Freire e F. Pina, *Electrochem. Solid. St.*, 2010, **13**, J114-J118.
30. M. R. Ganjali, M. Rezapour, M. R. Pourjavid e M. Salavati-Niasari, *Anal. Sci.*, 2003, **19**, 1127-1131.
31. L. Q. Mao, K. Yamamoto, W. L. Zhou e L. T. Jin, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **12**, 72-77.
32. M. F. Bergamini, M. F. S. Teixeira, E. R. Dockal, N. Bocchi e E. T. G. Cavalheiro, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, E94-E98.
33. Y. W. Lieu e C. M. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **481**, 102-109.
34. C. S. Martin, T. R. L. Dadamos e M. F. S. Teixeira, *Sens. Actuators, B*, 2012, **175**, 111-117.
35. K.-C. Cheung, W.-L. Wong, D.-L. Ma, T.-S. Lai e K.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2367-2385.
36. J. Lee, B. Jeong e J. D. Ocon, *Curr. Appl. Phys.*, 2013, **13**, 309-321.
37. J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, 2008.
38. T. Abe e M. Kaneko, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 1441-1488.
39. F. Miomandre, P. Audebert, M. Maumy e L. Uhl, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **516**, 66-72.
40. E. Tsuchida, K. Oyaizu, E. L. Dewi, T. Imai e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3704-3708.



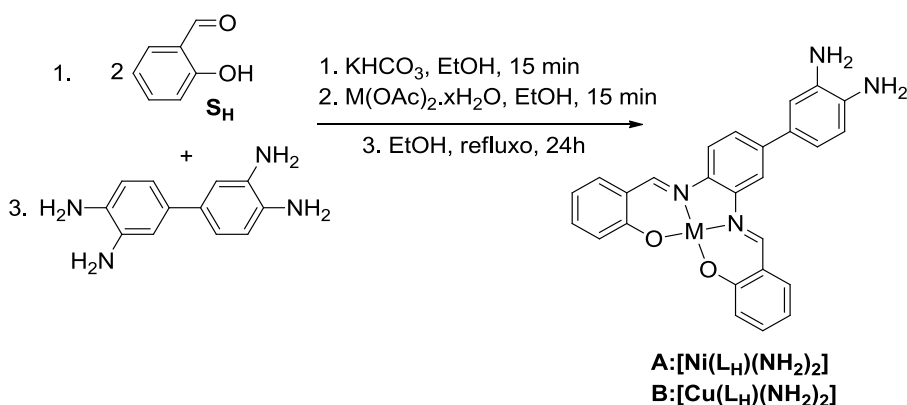
Capítulo 2

Síntese e caracterização dos complexos de Ni(II) e Cu(II)

2 Síntese e caracterização dos complexos de Ni(II) e Cu(II)

2.1. Síntese dos complexos simétricos e assimétricos de Ni(II) e Cu(II)

Audebert *et al.*¹ sintetizaram complexos bimetálicos utilizando o método de síntese via molde, sendo o molde, o complexo bis(salicilato) e o metal Ni(II) ou Cu(II). Esta via de síntese recorre ao uso deste molde para garantir a condensação dos dois equivalentes de aldeído com duas aminas vizinhas na unidade de 3,3'-diaminobenzidina (*orto* e *meta*). Primeiro, Audebert *et al.*¹ sintetizaram o bis(salicilato) metálico (1º passo) e de seguida fizeram-no reagir com um equivalente de 3,3'-diaminobenzidina (2º passo), dando origem aos complexos **A** ou **B** representados no esquema 2.1. Depois da obtenção destes complexos, podem fazer-se reagir diferentes unidades de molde dando origem a uma grande variedade de complexos assimétricos. De forma a identificar claramente os compostos atribuiu-se a letra **S** aos aldeídos e a letra **L** a cada subunidade de *salphen* dos complexos. Os índices nas letras **S** e **L** correspondem ao substituinte existente nos anéis aromáticos de cada subunidade.

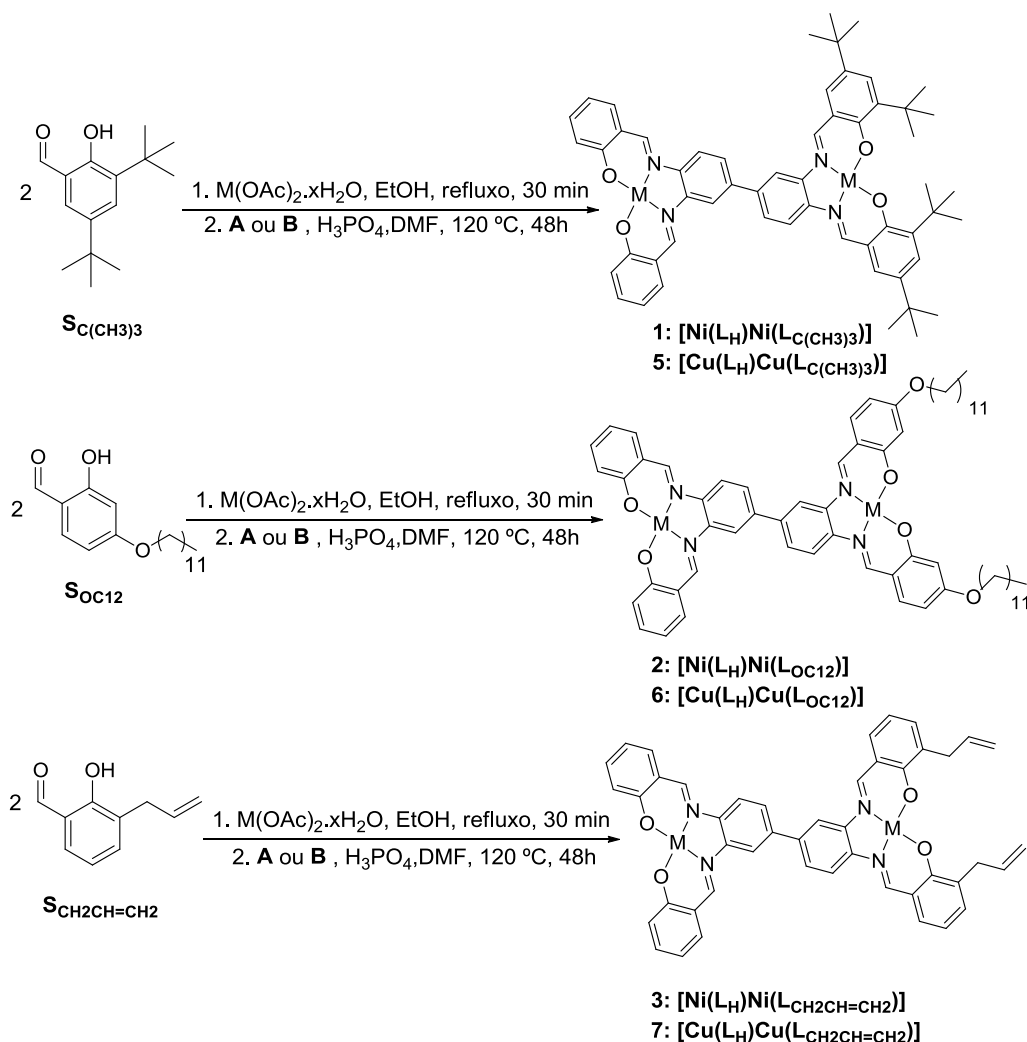


Esquema 2.1 – Via sintética para obtenção dos precursores **A** e **B**.

Neste trabalho otimizou-se a síntese dos mesmos complexos **A** e **B** ([Ni(L_H)(NH₂)₂] e [Cu(L_H)(NH₂)₂], respetivamente) (esquema 2.1). Ao tentar-se esta síntese num reator único (*one-pot*), a principal preocupação foi que não existisse qualquer evidência de produto secundário (bases de Schiff ligadas a carbonos que não são vizinhos). Assim, partiu-se da síntese de Audebert *et al.*¹ onde primeiramente se forma um complexo de bis(salicilato) que vai direcionar

a reação de condensação para aminas em carbonos adjacentes. Após a desprotonação dos grupos hidroxilo, adiciona-se o acetato de metal (Ni ou Cu) ficando, em suspensão, o bis(salicilato) metálico formado. Ao adicionar-se uma solução de 3,3'-diaminobenzidina a esta suspensão formam-se os complexos **A** ou **B**. A adoção desta via de síntese num reator único durante 12h garante que a reação de condensação ocorre simultaneamente nas aminas adjacentes da unidade de 3,3'-diaminobenzidina (mesma estrutura dos complexos sintetizados por Audebert *et al.*¹ em menos tempo).

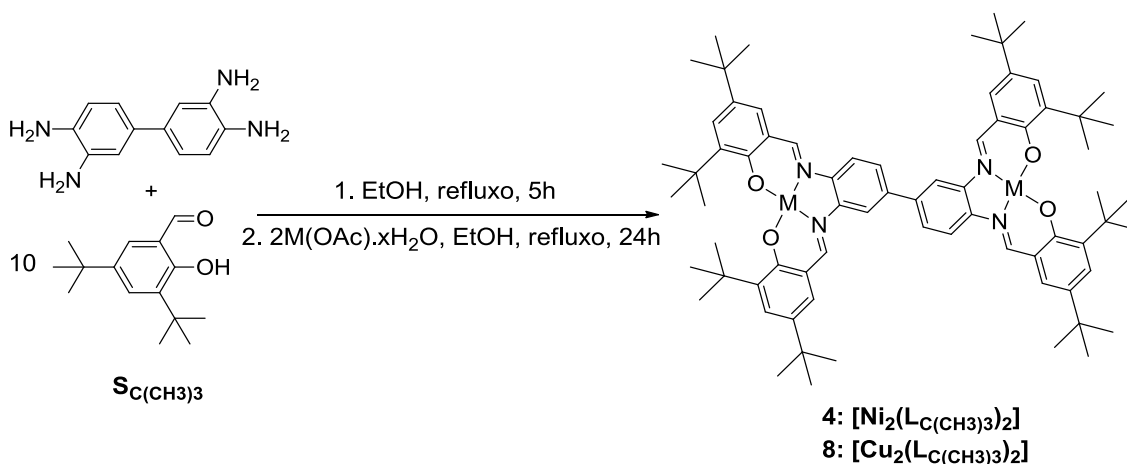
Os complexos **A** e **B** foram sintetizados com o intuito de serem precursores da síntese de seis novos complexos assimétricos (esquema 2.2), três contendo como centro metálico níquel(II) ($[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_{\text{OC}_{12}})]$ (**2**) e $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2})]$ (**3**)) e outros três contendo cobre(II) ($[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_{\text{OC}_{12}})]$ (**6**), e $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2})]$ (**7**)).



Esquema 2.2 – Via sintética utilizada na obtenção dos complexos assimétricos de Ni(II) **1-3** e de Cu(II) **5-7**

A nova via de síntese adotada permite, também, utilizar uma grande variedade de aldeídos e/ou metais. Neste trabalho usaram-se 4 aldeídos diferentes (**S_H**, **S_{C(CH₃)₃}**, **S_{Oc₁₂}** e **S_{CH₂CH=CH₂}**, esquema 2.2.) e 2 acetatos metálicos diferentes (Ni e Cu). Os aldeídos **S_H**, **S_{C(CH₃)₃}** e **S_{CH₂CH=CH₂}** foram obtidos comercialmente, enquanto o aldeído **S_{Oc₁₂}** foi sintetizado segundo um procedimento já descrito na literatura.²

Para além dos complexos assimétricos referidos em cima, foram sintetizados mais dois complexos bimetálicos simétricos (esquema 2.3), um de níquel e outro de cobre (**[Ni₂(L_{C(CH₃)₃)₂]}** (**4**) e **[Cu₂(L_{C(CH₃)₃)₂]}** (**8**)). A síntese do complexo **4** encontra-se publicada,³ tendo sido obtido por uma via sintética diferente da apresentada neste trabalho. Através deste método forma-se o mesmo composto em menos tempo durante 12h.



Esquema 2.3 – Via sintética utilizada para a síntese dos complexos simétricos.

Os complexos **A**, **B**, **3** e **7** foram lavados com etanol e éter dietílico. Os complexos **1,2, 4, 5, 6** e **8** foram lavados com *n*-hexano para eliminar quaisquer vestígios de aldeído presente e seguidamente recristalizados de diclorometano para eliminar tetramina que ficou por reagir. Tanto os complexos como os precursores foram caracterizados por diferentes técnicas. Uma descrição pormenorizada e os resultados obtidos encontram-se descritos seguidamente.

2.2. Caracterização dos complexos simétricos e assimétricos de Ni(II) e Cu(II)

Espetroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), análise elementar (EA) e espectrometria de massa de alta resolução (HR-MS) foram as técnicas utilizadas na caracterização dos compostos sintetizados.

Todos os complexos de níquel e de cobre foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho e análise elementar. Complementarmente, caracterizou-se por RMN os complexos de níquel(II) **A** e **1** e por HR-MS os complexos de níquel(II) **1**, **2**, e **3** e os complexos de cobre(II) **5**, **6**, **7** e **8**. A caracterização do complexo **4** já se encontra publicada.³

2.2.1. Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

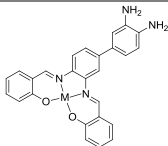
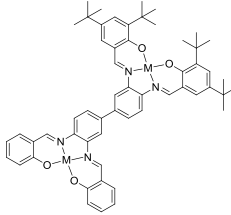
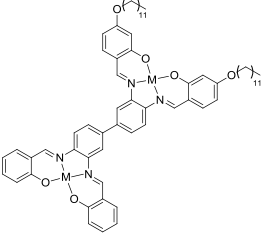
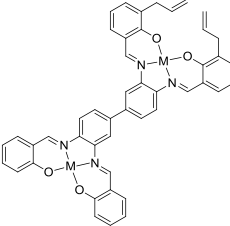
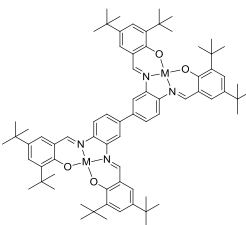
Nesta secção apenas serão discutidas e apresentadas as bandas do espectro de infravermelho características deste tipo de compostos. Todos os complexos sintetizados apresentam bandas correspondentes aos modos vibracionais C-H e C=C aromáticos, na zona dos 3030 e 1600 cm⁻¹, respetivamente, pelo que a comparação destas bandas entre espectros não é relevante. Na tabela 2.1 estão os valores de número de onda, $\bar{\nu}$, correspondentes às bandas de infravermelho que serão discutidas nesta secção.

Os espectros dos complexos precursores **A** e **B** possuem bandas características dos grupos amina (modo de vibração ν_{NH_2}) a 3378, 3272 cm⁻¹ para **A** e a 3345, 3281 cm⁻¹ para **B**. É de grande importância notar o aparecimento dos modos de vibração correspondentes às ligações C=N para cada um dos precursores (no complexo **A** a 1606 cm⁻¹ e no complexo **B** a 1609 cm⁻¹). As ligações C=N resultam da reação de condensação entre o salicilaldeído e a 3,3'-diaminobenzidina, com o consequente desaparecimento de qualquer banda correspondente à ligação C=O (≈ 1750 cm⁻¹) dos aldeídos.

Os espectros de infravermelho dos compostos ([Ni(L_H)Ni(L_C(CH₃)₃)] (**1**) e [Ni(L_H)Ni(L_{OC}₁₂)] (**2**) e dos compostos [Cu(L_H)Cu(L_C(CH₃)₃)] (**5**) e [Cu(L_H)Cu(L_{OC}₁₂)] (**6**) são comparados com os dos seus precursores **A** (precursor dos complexos **1** e **2**) e **B** (precursor dos complexos **5** e **6**). Espera-se o desaparecimento dos modos de vibração das duas aminas primárias e o

aparecimento de bandas relativas aos grupos C-H alifáticos, devido à condensação do segundo par de aminas livres com 4 equivalentes de aldeído **Soc₁₂**, o que se pode verificar pelos valores da tabela 2.1, para os compostos **1**, **2**, **5** e **6**.

Tabela 2.1 – Bandas de infravermelho (cm⁻¹) dos complexos de Ni(II) e Cu(II) **A**, **B** e **1-8**.

Complexos	$\bar{\nu}_{\text{NH}_2}$		$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$		$\bar{\nu}_{\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ (alif)}}$		$\bar{\nu}_{\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (alilo)}}$	
	M = Ni	M = Cu	M = Ni	M = Cu	M = Ni	M = Cu	M = Ni	M = Cu
	A	B	A	B				
	3378 3272	3345 3281	1606	1609	-	-	-	-
	-	-	1	5	1	5	-	-
			1610	1612	2950 2903 2885	2954 2904 2851	-	-
	-	-	2	6	2	6	-	-
			1612	1612	2922 2851	2954 2919 2851	-	-
	-	-	3	7	3	7	3	7
			1607	1608	2891 (CH)	2900 (CH)	1664	1652
	-	-	4	8	4	8	-	-
			1617	1615	2954 2905 2868	2997 2955 2905	-	-

Relativamente aos compostos simétricos **4** e **8** (**[Ni₂(L_C(CH₃)₃)₂]** e **[Cu₂(L_C(CH₃)₃)₂]**), tendo em conta que os reagentes usados para esta síntese foram a 3,3'-diaminobenzidina e o aldeído **S_C(CH₃)₃**, observa-se o

desaparecimento de todas as bandas correspondentes aos modos de vibração das aminas e do grupo C=O do aldeído utilizado na síntese ($\text{Sc}(\text{CH}_3)_3$), assim como o aparecimento das bandas relativas às ligações C=N formadas (complexo **4** 1617 cm^{-1} ; complexo **8** 1615 cm^{-1}). Continuam presentes as bandas correspondentes aos grupos alifáticos presentes nos aldeídos (complexo **4**: $2954, 2905\text{ e }2868\text{ cm}^{-1}$; complexo **8**: $2997, 2955, 2905\text{ cm}^{-1}$) (tabela 2.1).

Sabendo que para a síntese dos complexos foi usado acetato de níquel ou cobre os grupos acetato poderiam permanecer como ligandos e formarem-se complexos octaédricos. Tal não aconteceu, pois os acetatos possuem bandas de infravermelho muito características ($1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) que não estão presentes nos espectros adquiridos.

2.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Tendo em conta que os complexos de cobre(II) são paramagnéticos e os complexos de níquel **2** e **3** não se mostraram suficientemente solúveis nos solventes testados, apenas os complexos de níquel **A**, **1** e **4** foram caracterizados por esta técnica. Para os complexos **A** e **1** foram obtidos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC e TOCSY. No caso do complexo **4** adquiriu-se apenas o espectro de próton, utilizando as mesmas condições, para comparação com o espectro publicado.³

Na figura 2.1 encontram-se os espectros de próton dos compostos **A**, **1** e **4** (solvente $\text{DMSO-}d_6$) e na tabela 2.2 os desvios químicos dos prótons e carbonos atribuídos a **A** e **1**.

Na figura 2.1 observa-se a presença de dois picos correspondentes a dois prótons dos grupos imina distintos, devido à assimetria dos complexos **A**. Estas iminas com desvios químicos diferentes ajudam a concluir que a estrutura do complexo é a desejada, ou seja, as funções imina encontram-se em carbonos vizinhos. Para chegar à conclusão da formulação correta do composto **A** foi necessária a realização de um espectro 2D TOCSY que dá a informação da interação não só entre pares de prótons acoplados (geminais ou vicinais) mas também entre prótons que não estão diretamente acoplados.

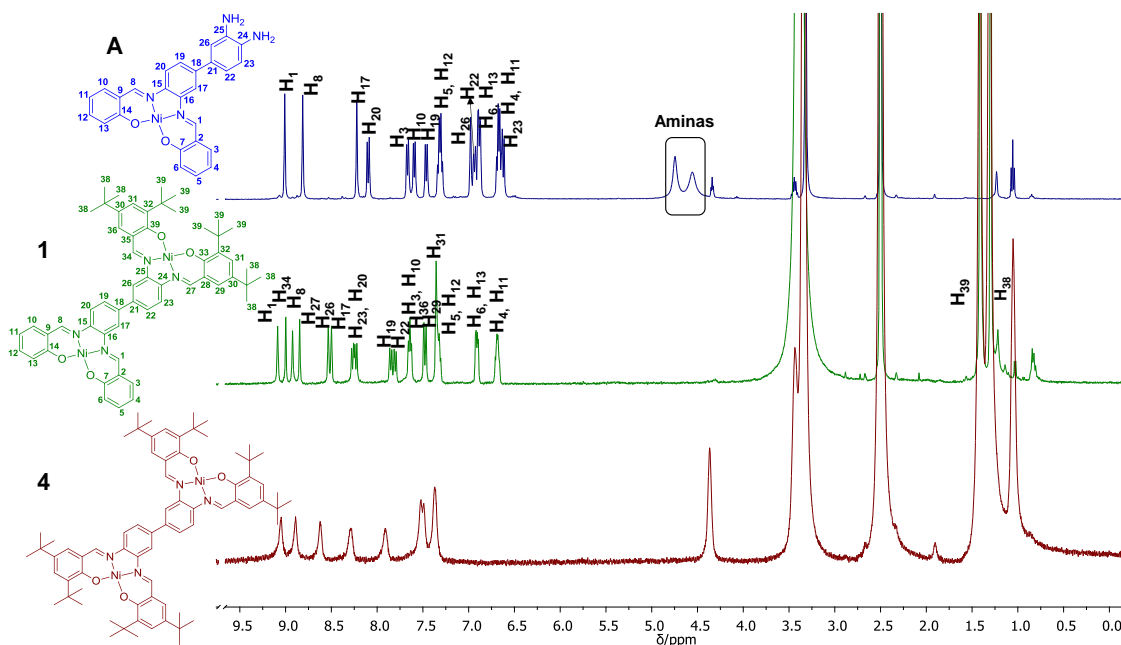


Figura 2.1 – Espectros de ^1H RMN ($\text{DMSO}-d_6$) dos complexos **A**, **1** e **4**.

Tabela 2.2 – Desvios químicos (δ/ppm) de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos de Ni(II) **A** e **1**.

Complexos

	A	1
^1H (δ/ppm)	9,01 (H ₁), 8,81 (H ₈), 8,22 (H ₁₇), 8,10 (H ₂₀), 7,67 (H ₃), 7,59 (H ₁₀), 7,46 (H ₁₉), 7,32 (H ₅), 7,30 (H ₁₂), 6,98 (H ₂₆), 6,94 (H ₂₂), 6,90-6,87 (H ₆ e H ₁₃), 6,68 (H ₄), 6,66 (H ₁₁), 6,62 (H ₂₃), 4,75 (NH ₂), 4,56 (NH ₂)	9,09 (H ₁), 9,00 (H ₃₄), 8,93 (H ₈), 8,85 (H ₂₇), 8,54 (H ₂₆), 8,50 (H ₁₇), 8,27 (H ₂₃), 8,24 (H ₂₀), 7,86 (H ₁₉), 7,81 (H ₂₂), 7,66-7,63 (H ₃ , H ₁₀), 7,49 (H ₃₆), 7,47 (H ₂₉), 7,36 (H ₃₁), 7,35-7,31 (H ₅ , H ₁₂), 6,93-6,90 (H ₆ , H ₁₃), 6,71-6,67 (H ₄ , H ₁₁), 1,42 (H ₃₉), 1,30 (H ₃₈).
^{13}C (δ/ppm)	165,2 (C ₇), 164,9 (C ₁₄), 156,5 (C ₁), 155,4 (C ₈), 142,8 (C ₁₆), 141,2 (C ₁₈), 140,2 (C ₁₅), 135,1 e 134,9 (C ₅ , C ₁₂), 134,2 (C ₃), 134,0 (C ₁₀), 127,3 (C ₂₁), 124,8 (C ₁₉), 120,4 (C ₂), 120,3 (C ₉), 120,2 e 120,1 (C ₆ , C ₁₃), 116,5 (C ₂₂), 116,0 (C ₂₀), 115,2 (C ₄ , C ₁₁), 114,4 (C ₂₃), 112,7 (C ₂₆), 112,2 (C ₁₇)	165,3, 165,2 (C ₇ , C ₁₄), 163,3, 163,2 (C ₃₃ , C ₃₇), 156,9 (C ₃₄), 156,7 (C ₁), 156,4 (C ₂₇), 156,1 (C ₈), 142,9 (C ₂₅), 142,7 (C ₁₆), 142,2 (C ₂₄), 141,9 (C ₁₅), 138,1 (C ₁₈), 137,3 (C ₂₁), 135,2, 135,1 (C ₅ , C ₁₂), 134,2 (C ₃ , C ₁₀), 129,7 (C ₃₁), 127,6 (C ₂₉ , C ₃₆), 126,3 (C ₁₉), 125,7 (C ₂₂), 120,3 (C ₆ , C ₁₃), 120,3 (C ₂ , C ₉), 119,8, 119,7 (C ₃₅ , C ₂₈), 116,2 (C ₂₃), 115,9 (C ₂₀), 115,3 (C ₄ , C ₁₁), 114,0 (C ₁₇), 113,8 (C ₂₆), 35,4 (C ₃₂), 33,7 (C ₃₀), 31,1 (C ₃₈), 29,6 (C ₃₉).

Na figura 2.2 encontra-se o espectro 2D TOCSY do composto **A**.

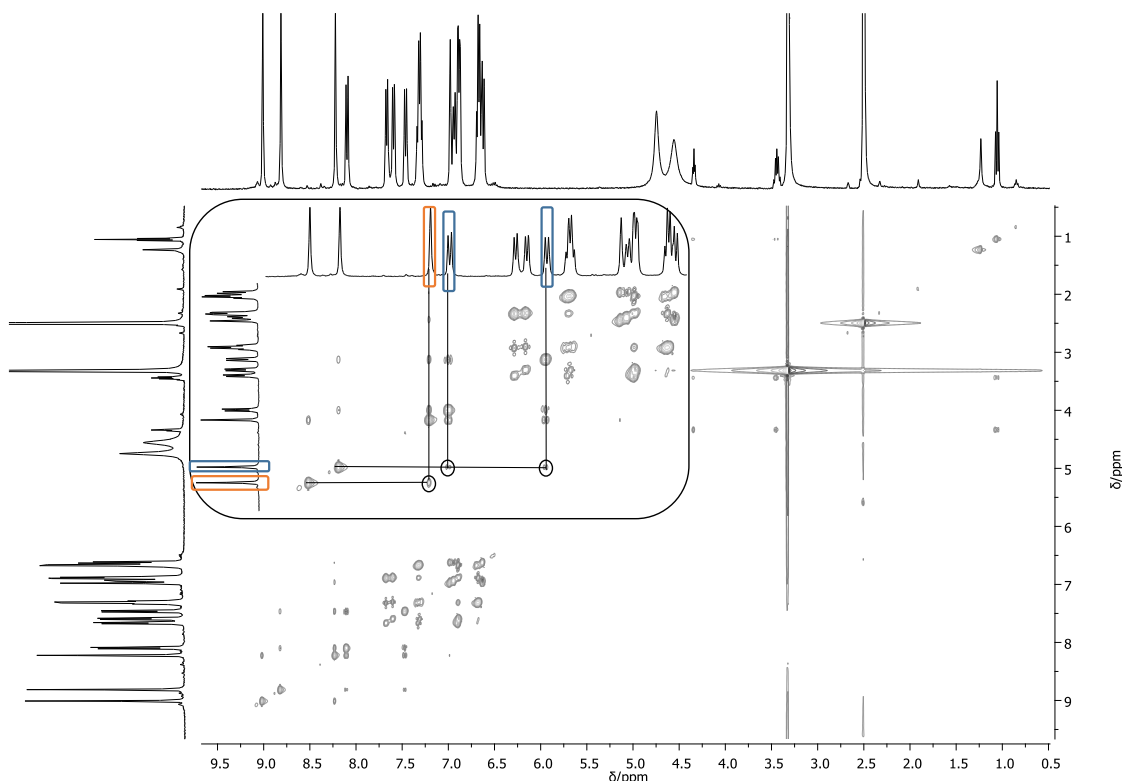


Figura 2.2 - Espectro 2D TOCSY do composto $[NiLH(NH_2)_2]$ (A).

Ao observar-se a estrutura do composto **A** constata-se que, se as duas funções imina estiverem em carbonos adjacentes, uma delas irá acoplar com dois dupletos (indicado a azul na figura 2.2) e a outra com um singlete (indicado a laranja na figura 2.2) no espectro 2D TOCSY. Esses sinais correspondem aos prótons H_{17} (8,22 ppm), H_{19} (7,46 ppm) e H_{20} (8,10 ppm) (tabela 2.2) da unidade de 3,3'-diaminobenzidina. Tal facto leva a concluir que a síntese do precursor **A** contendo as duas bases de Schiff vizinhas foi bem sucedida. A atribuição dos picos dos prótons H_{19} e H_{20} pode ser confirmada recorrendo ao espectro 2D COSY (anexos, figura 1) (acoplamento direto de prótons), pois são os únicos dupletos que acoplam entre si. Após a identificação destes primeiros sinais torna-se mais fácil a atribuição dos restantes recorrendo a outras experiências tais como, 1D carbono APT (figura 6.7, parte experimental) (dá informação sobre a multiplicidade dos prótons dos átomos de carbono), 2D HMQC (figura 2 dos anexos) (acoplamento direto próton-carbono), HMBC (figura 3 dos anexos) (acoplamento indireto próton-carbono).

Durante a atribuição dos sinais dos prótons e carbonos existentes nos espectros adquiridos para o complexo **A** é de notar a presença de dois sinais semelhantes a um quarteto: um deles corresponde aos prótons H₄ e H₁₁ (6,68 e 6,66 ppm, respetivamente) e o outro aos prótons H₅ e H₁₂ (7,32 e 7,30 ppm, respetivamente). Cada um destes pseudo quartetos corresponde a dois tripletos muito próximos (presença de dois sinais no espectro de 2D COSY nesse local ajuda a detetar a presença de dois sinais distintos). Esses prótons dão origem a tripletos muito próximos, pois estão num local da estrutura onde a assimetria do complexo não é tão pronunciada devido à distância entre grupos imina e amina. O multipeto existente a 6,90-6,87 ppm corresponde aos prótons H₆ e H₁₃ e resulta da sobreposição de dois dupletos, confirmando as conclusões anteriores. Os prótons localizados nos mesmos anéis, H₃ e H₁₀, dão origem a dois dupletos separados (7,67 e 7,59 ppm, respetivamente) pois sentem mais a influência das funções imina.

A atribuição de todos os sinais do complexo **A** ajuda na atribuição dos sinais de próton e carbono do complexo **1**. A principal diferença é o desaparecimento dos sinais dos prótons das aminas. A presença de quatro singletos correspondentes aos prótons H₁, H₈, H₂₇ e H₃₄ (9,09, 9,00, 8,85 e 8,93 respetivamente) das iminas suporta as conclusões retiradas da análise dos espectros do precursor em relação à sua simetria. Através do espectro 2D TOCSY e tendo em conta a estrutura proposta para o complexo **1** podemos identificar os sinais correspondentes a cada uma das quatro iminas. Os prótons H₁ e H₈ da imina acoplam com o pseudo triplete H₃ e H₁₀ (sobreposição de dois dupletos) a 7,65 ppm, acoplando ainda o próton H₁ da imina com o singlete H₁₇ a 8,50 ppm e a imina H₈ com um dos dupletos H₂₀ (que acopla no espectro de COSY com o H₁₉). Relativamente às iminas H₂₇ e H₃₄, o próton H₂₇ da imina acopla com um duplete H₂₃ (que acopla no espectro de COSY com o H₂₂) e um singlete (H₂₉) do **Sc(CH₃)₃**. Por sua vez, o próton da imina H₃₄ acopla com um singlete muito próximo do H₂₉ (vizinhança semelhante) que é o H₃₆ (pertencente a **Sc(CH₃)₃**) e com um singlete muito próximo do H₁₇ (vizinhança semelhante), o H₂₆.

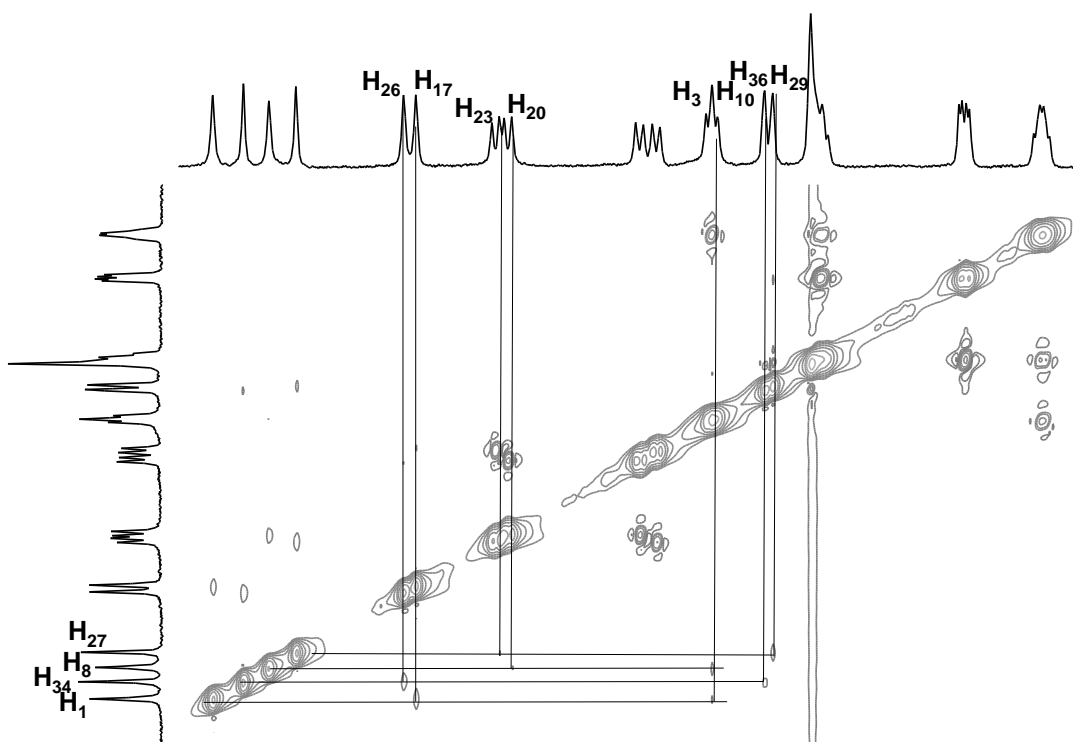


Figura 2.3 – Ampliação do espectro 2D TOCSY (DMSO- d_6) do composto 1 (espectro total encontra-se na figura 8 dos anexos).

Os prótons H_{31} pertencem ao mesmo sinal (singlete) pois não sentem a influência dos grupos que conferem assimetria ao complexo, ao contrário dos prótons H_{10-13} e H_{3-6} que sentem todos essa influência como foi explicado anteriormente para o caso do complexo **A**. Também os sinais H_{29} e H_{36} do $Sc(CH_3)_3$ sentem essa influência dando origem a dois sinais distintos (figura 2.1 e tabela 2.2). Outras experiências tais como, 1D carbono APT, 2D HMQC e HMBC (ver Anexos), permitiram completar a atribuição dos diferentes sinais existentes nos espectros.

Com o objetivo de confirmar o sucesso da síntese do composto **4** adquiriu-se um espectro de próton em acetona deuterada de modo a ser possível a comparação com o espectro de próton publicado³. A atribuição encontra-se na parte experimental deste trabalho. Adquiriu-se, também, o espectro de próton do composto **4** usando como solvente DMSO- d_6 (de modo a ser possível uma comparação com os espectros dos restantes) e, observando a figura 2.1, deteta-se um decréscimo no número de sinais presentes no espectro devido à assimetria do composto.

2.2.3. Espectrometria de massa (MS)

A técnica de HR-ESI/MS foi utilizada nos complexos binucleares de cobre (**5-8**) devido à impossibilidade de adquirir espectros de RMN e nos complexos de níquel que mostraram uma solubilidade parcial nos solventes testados (**2 e 3**) impossibilitando a obtenção de espectros de RMN adequados à atribuição de todos os sinais.

Na tabela 2.3 encontram-se os valores correspondentes aos picos das moléculas na sua forma protonada, e respetivos valores calculados com base na fórmula molecular dos compostos.

Tabela 2.3 – Valores (m/z) dos picos das moléculas na forma protonada [M+H]⁺ calculado com base na fórmula molecular e o valor experimental.

[M+H] ⁺	Complexos					
	Ni(II)		Cu(II)			
	2	3	5	6	7	8
Exp. (m/z)	1111,4428	823,1387	977,3113	1121,4311 1058,5012	833,1282	1201,5626
Calc. (m/z)	1111,4389	823,1360	977,3123	1121,4273 1058,4977	833,1245	1201,5627

Todos os valores do ião molecular na forma protonada estão em conformidade com os valores calculados e os padrões isotópicos dos espectros de massa experimental e calculado são semelhantes, exceto para o caso do composto **6**, onde se observa um produto adicional na amostra contendo apenas um cobre. Conclui-se que é necessária a recristalização do composto **6**.

Na figura 2.4 apresenta-se um exemplo de um espectro de massa HR-ESI/MS adquirido. Os restantes espectros encontram-se nos anexos.

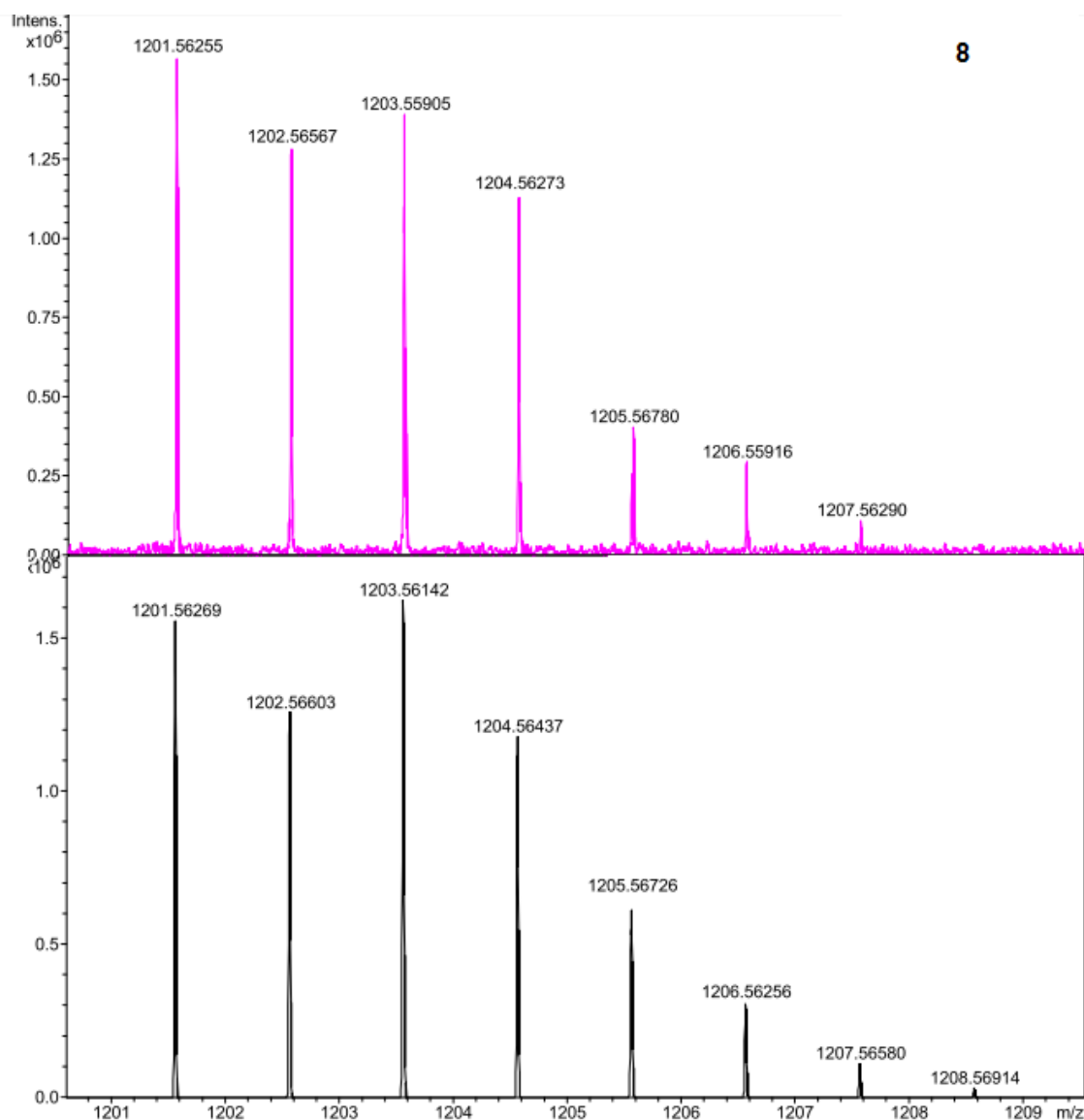


Figura 2.4 – Espectros de massa: experimental (cima) calculado (baixo) para o composto de Cu(II) **8**.

2.2.4. Análise elementar (EA)

Os valores de análise elementar foram ajustados com moléculas de solvente. Esta técnica foi utilizada para os compostos de níquel como técnica auxiliar. As percentagens calculadas e obtidas experimentalmente de C, H e N de todos os compostos são semelhantes. O mesmo acontece para os complexos de cobre, exceto para o complexo **6** onde os valores têm uma diferença muito superior a 0,4% para N, H e C. Assim, e em concordância com os espectros de massa apresentados na secção anterior, será necessária a repetição da síntese deste composto. Todos os valores calculados e experimentais encontram-se no capítulo 6 (parte experimental).

2.3. Conclusões

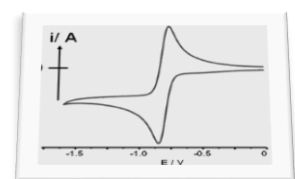
A via de síntese apresentada neste trabalho mostra-se mais eficaz que a publicada¹ tendo em conta que a síntese do mesmo composto é feita num reator único e com a duração de 12h. Assim, para a síntese dos novos complexos assimétricos apresentados, deixa de ser necessária a síntese prévia de qualquer molde, evitando passos reacionais desnecessários, encurtando, portanto, a síntese para dois passos reacionais com a duração total de três dias.

É de salientar o uso da técnica de RMN para garantir que ocorreu a condensação dos aldeídos com aminas vizinhas, obtendo-se a estrutura desejada para o complexo. Após a síntese dos complexos precursores, a síntese dos novos complexos assimétricos seguiu a mesma lógica e teve o mesmo sucesso.

Os complexos foram caracterizados por diversas técnicas (espectroscopia de infravermelhos e ressonância magnética nuclear, análise elementar, espectrometria de massa) sendo a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de extrema importância para clarificar a estrutura dos complexos. Os complexos de níquel mais solúveis foram também caracterizados por RMN (**A**, **1** e **4**), enquanto para os menos solúveis (**2** e **3**) recorreu-se à espectrometria de massa como técnica de caracterização. Os complexos de cobre não foram caracterizados por RMN devido ao seu paramagnetismo, tendo-se recorrido à análise elementar, infravermelho e espectrometria de massa para assegurar a obtenção dos complexos. As caracterizações estão de acordo com o esperado para todos os complexos exceto para o composto **6** para o qual a espectrometria de massa e análise elementar mostraram-se em desacordo com o esperado. Será necessária uma repetição da síntese para tentar obter o composto puro. As tentativas de cristalização dos compostos não foram bem sucedidas.

2.4. Referências

1. P. H. Aubert, P. Audebert, M. Roche, P. Capdevielle, M. Maumy e G. Ricart, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2223-2230.
2. P. Zell, F. Moegele, U. Ziener e B. Rieger, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 3847-3857.
3. S. Curreli, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz e A. W. Kleij, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 7018-7021.



Capítulo 3

Preparação e caracterização de elétrodos modificados com complexos de
Ni(II) e Cu(II)

3 Preparação e caracterização de eletrodos modificados com complexos de Ni(II) e Cu(II)

3.1. Polimerização potenciodinâmica dos complexos

Um dos objetivos deste trabalho consiste na eletropolimerização dos complexos apresentados no capítulo 2 e sua posterior aplicação em eletrocatalise. O fator solubilidade revelou-se fulcral para a preparação dos filmes eletropolimerizados. Inicialmente, tentou-se a eletropolimerização usando como solventes DMSO e DMF, que são os únicos nos quais todos os complexos apresentam elevada solubilidade. Tal como era esperado, a interação destes solventes fortemente polares e doadores de elétrons estabiliza os metais no estado de oxidação +3 e a sua eletropolimerização não foi conseguida.¹

A utilização de aldeídos com uma longa cadeia carbonada para a síntese dos complexos **[Ni(L_H)Ni(L_{OC}₁₂)] (2)** e **[Cu(L_H)Cu(L_{OC}₁₂)] (6)** melhorou a solubilidade relativamente aos complexos preparados com o salicilaldeído (sem substituintes no anel aromático). Ainda assim, a introdução de uma longa cadeia carbonada não foi suficiente para que a solubilidade permitisse a preparação de soluções (1 mM) para a eletropolimerização. O mesmo se verificou para os complexos contendo grupos alilo **[Ni(L_H)Ni(L_{CH}₂CH=CH₂)] (3)** e **[Ni(L_H)Ni(L_{CH}=CH₂)] (7)**.

Os únicos complexos suficientemente solúveis para preparar soluções com concentrações adequadas para eletropolimerização foram os complexos contendo pelo menos 4 grupos *terc*-butilo, os complexos **[Ni(L_H)Ni(L_C(CH₃)₃)] (1)**, **[Ni₂(L_C(CH₃)₃)₂] (4)**, **[Cu(L_H)Cu(L_C(CH₃)₃)] (5)** e **[Cu₂(L_C(CH₃)₃)₂] (8)** (figura 3.1).

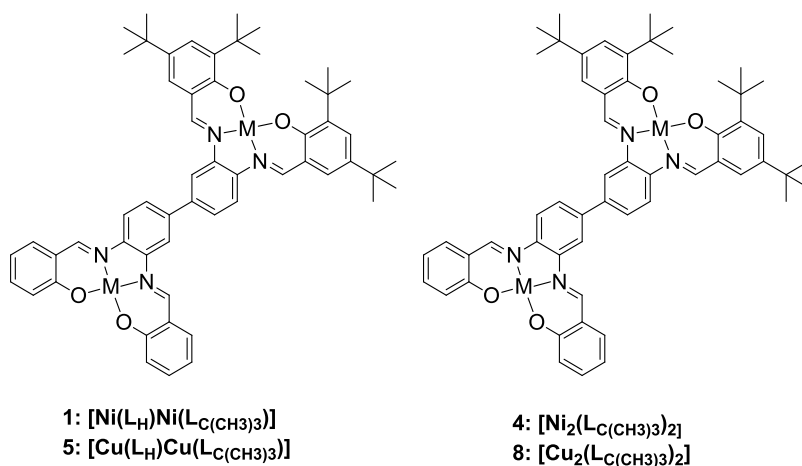


Figura 3.1 – Estruturas dos complexos de Ni(II) e Cu(II) passíveis de serem eletropolimerizados.

Não foi possível eletropolimerizar os complexos **4** e **8** o que está de acordo com a literatura.¹ Goldsby *et al.*¹ provaram que a existência de um substituinte no anel aromático na posição *para* ao oxigênio impossibilita o processo de eletropolimerização, sustentando a ideia de que é através dessa posição que as unidades de monômero se ligam umas às outras. Terá sido essa a razão para os complexos **4** e **8** não formarem filmes à superfície do eletrodo de platina. Apenas os complexos **1** e **5** eletropolimerizam, pois não possuem substituintes nas posições *para* ao oxigênio.

Estudou-se o efeito da velocidade de varrimento nas propriedades dos filmes eletropolimerizados. Para tal utilizaram-se diferentes velocidades (50, 100 e 200 mV s⁻¹), mantendo constantes o número de ciclos (15 ciclos de polimerização), a concentração dos complexos nas soluções (1 mM), o solvente (diclorometano) e o eletrólito suporte (TBAPF₆). Assim, é possível comparar o efeito da velocidade de varrimento nas propriedades do filme para o mesmo monômero e, também, os filmes preparados com monômeros diferentes (**1** e **5**).

Na figura 3.2 estão presentes os voltamogramas cíclicos relativos à polimerização potenciodinâmica com 15 ciclos dos monômeros **1** (figura 3.2 A1 e B1) e **5** (figura 3.2 A2 e B2), à velocidade de 200 mV s⁻¹ (restantes velocidades na figura 15 dos anexos), bem como a representação dos primeiro e último ciclos de polimerização de ambos. Na tabela 3.1 encontram-se os potenciais dos processos observados nos 1º e 15º ciclos dos voltamogramas correspondentes ao crescimento dos filmes a diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV⁻¹).

*Tabela 3.1 – Potenciais de eletrodo dos processos presentes nos voltamogramas cíclicos de polimerização dos monômeros **1** e **5** do 1º e 15º ciclos a diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s⁻¹).*

Filme	nº ciclo	E / V vs. ESC											
		E _p ^{a1}			E _p ^{a2}			E _p ^{c1}			E _p ^{c2}		
		50	100	200	50	100	200	50	100	200	50	100	200
Poli1	1	0,96	0,99	1,04	1,15	1,17	1,21	0,75	0,72	0,73	0,98	1,00	1,02
	15	0,71	0,72	0,69	1,23	1,24	1,30	0,73	0,77	0,69	-	-	-
Poli5	1	0,71	0,64	0,69	1,00	1,03	1,09	0,83	0,80	0,79	-	-	-
	15	0,80	0,78	0,76	1,14	1,19	1,23	0,59	-	-	0,80	0,74	0,73

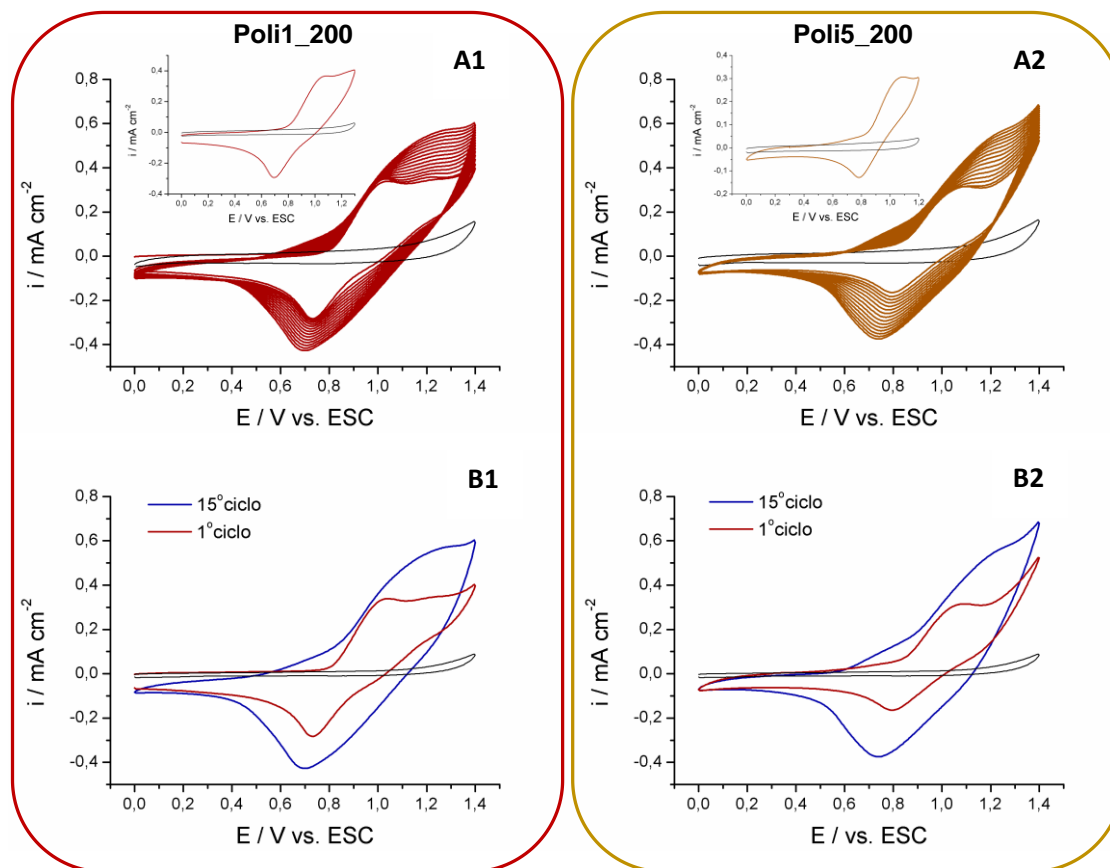


Figura 3.2 – (A) Voltamogramas cíclicos da polimerização potenciodinâmica de **1** (A1) e **5** (A2); inserção: voltamogramas cíclicos do comportamento em solução dos monómeros; (B) Representação do primeiro (linha encarnada) e último (linha azul) ciclos da polimerização de **1** (B1) e **5** (B2). Resposta da Pt (linha preta) numa solução 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano. Elétrodo de trabalho de Pt, soluções de 1mM de monómero + 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

Estudos sobre o comportamento dos monómeros em solução mostraram que a polimerização se inicia a potenciais superiores a $\approx 1,30 \text{ V}$ para o monómero **1** e superiores a $\approx 1,20 \text{ V}$ para o monómero **5**. Os resultados voltamétricos mostram que o início da oxidação reversível do monómero **1** em solução ocorre durante o primeiro ciclo de potencial a $E_p^a \approx 0,78 \text{ V}$, enquanto que para o monómero **5** é observada a $\approx 0,63 \text{ V}$. No caso do monómero **1**, está ainda presente uma onda anódica a $\approx 1,20 \text{ V}$. Com a inversão de varrimento de potencial observam-se para o monómero **1** dois picos de redução a $\approx 0,70 \text{ V}$ e $\approx 1,00 \text{ V}$ e um para o monómero **5** a $\approx 0,80 \text{ V}$.

Após uma nova inversão no sentido do potencial (início do segundo ciclo) observa-se, no varrimento anódico, o aparecimento de novos processos, que vão sendo mais notórios com o aumento do número de ciclos (associados à oxidação do polímero entretanto formado) e o aumento de corrente nos

processos já existentes (indicativo do aumento da quantidade de espécies eletroativas depositadas no eléctrodo). Para o monómero **1**, a $\approx 0,70$ V surge uma nova onda anódica, mas no caso do monómero **5** apenas se constata o aumento de corrente e o desvio de potencial para valores mais positivos dos picos presentes no ciclo anterior. No varrimento catódico deste segundo ciclo, existe o aumento de corrente e o desvio de potencial do pico existente para valores mais negativos relativamente ao monómero **1**. Para o monómero **5** aparece uma nova onda catódica a 0,59 V quando o polímero cresce a 50 mV s^{-1} (figura 15 dos anexos); uma velocidade mais lenta permitiu a melhor definição do processo. Com o aumento do número de ciclos os dois processos anódicos, presentes no monómero **1** inicialmente, coalescem para dar um único processo deslocado para potenciais mais elevados a $\approx 1,30$ V. Esta coalescência pode dever-se a rearranjos estruturais, à semelhança do que acontece nos polímeros condutores.^{2, 3}

O aparecimento dos novos processos de oxidação e redução é atribuído à formação de polímero na superfície do eléctrodo, sendo os novos processos registados semelhantes aos já descritos na literatura para polímeros da mesma família.⁴ Os desvios de potencial dos processos anódicos para valores mais positivos e dos processos catódicos para valores mais negativos têm sido explicados devido a dificuldades cinéticas de transporte de prótons e/ou electrões e ao aumento da queda óhmica com o aumento da espessura do filme.⁵

A eletropolimerização potenciodinâmica dos dois monómeros foi monitorizada por microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM). Fizeram-se estudos de EQCM para os filmes formados com os complexos **1** (Ni(II)) e **5** (Cu(II)), com uma velocidade de varrimento de 50 (**Poli1_50**) e 200 mV s^{-1} (**Poli1_200**), no caso dos filmes contendo níquel, e de 100 (**Poli5_100**) e 200 mV s^{-1} (**Poli5_200**) para os filmes contendo cobre (figuras 3.3 e 3.4). As diferenças nos voltamogramas cíclicos apresentados relativamente aos da figura 3.2 devem-se ao facto da geometria de célula de EQCM ser ligeiramente distinta da usada para esses ensaios.

Relativamente aos gráficos da variação de massa em função do potencial aplicado (B1 e B2 figura 3.3 e 3.4), verifica-se, no primeiro ciclo de potencial, um

aumento de massa a partir de $\approx 1,00$ V para todos os casos indicando o início da polimerização. No primeiro ciclo de polimerização há um aumento de massa de $2,29 \mu\text{g cm}^{-2}$ para **Poli1_50** e $0,51 \mu\text{g cm}^{-2}$ para **Poli1_200**. Assim, para o mesmo número de ciclos, deposita-se mais massa para o **Poli1_50**, ou seja, quanto menor a velocidade de varrimento usada no crescimento (mais tempo de polimerização) mais material/polímero se deposita na superfície do eletrodo. Pode estimar-se que para o polímero **Poli1_200** ao fim dos 15 ciclos há $13,05 \mu\text{g cm}^{-2}$ de massa depositada no eletrodo.

Segundo alguns autores,⁶ a resposta linear entre a variação de massa em função da carga consumida sugere a deposição de um filme rígido e de composição constante à superfície do eletrodo. Portanto, estes defendem que essa resposta linear valida a aplicação da equação de Sauerbrey para obter a massa depositada a partir da variação da frequência de vibração do cristal de quartzo (equação 6.1, capítulo 6 – parte experimental).

A figura 3.3 (C) mostra os gráficos da variação de massa em função da carga consumida. Apenas para o caso do polímero **Poli1_200** se observar um comportamento linear, enquanto que para o **Poli1_50** a partir dos 6 ciclos de varrimento de potencial passa a observar-se um perfil curvilíneo, que poderá estar associado ao comportamento viscoelástico do polímero formado ou à formação de um filme cada vez menos regular (a carga de redução não compensa totalmente a de oxidação – aumento de carga maior que a quantidade de polímero formado) pelo que não se discutem valores de variação de massa correspondentes a ciclos superiores.

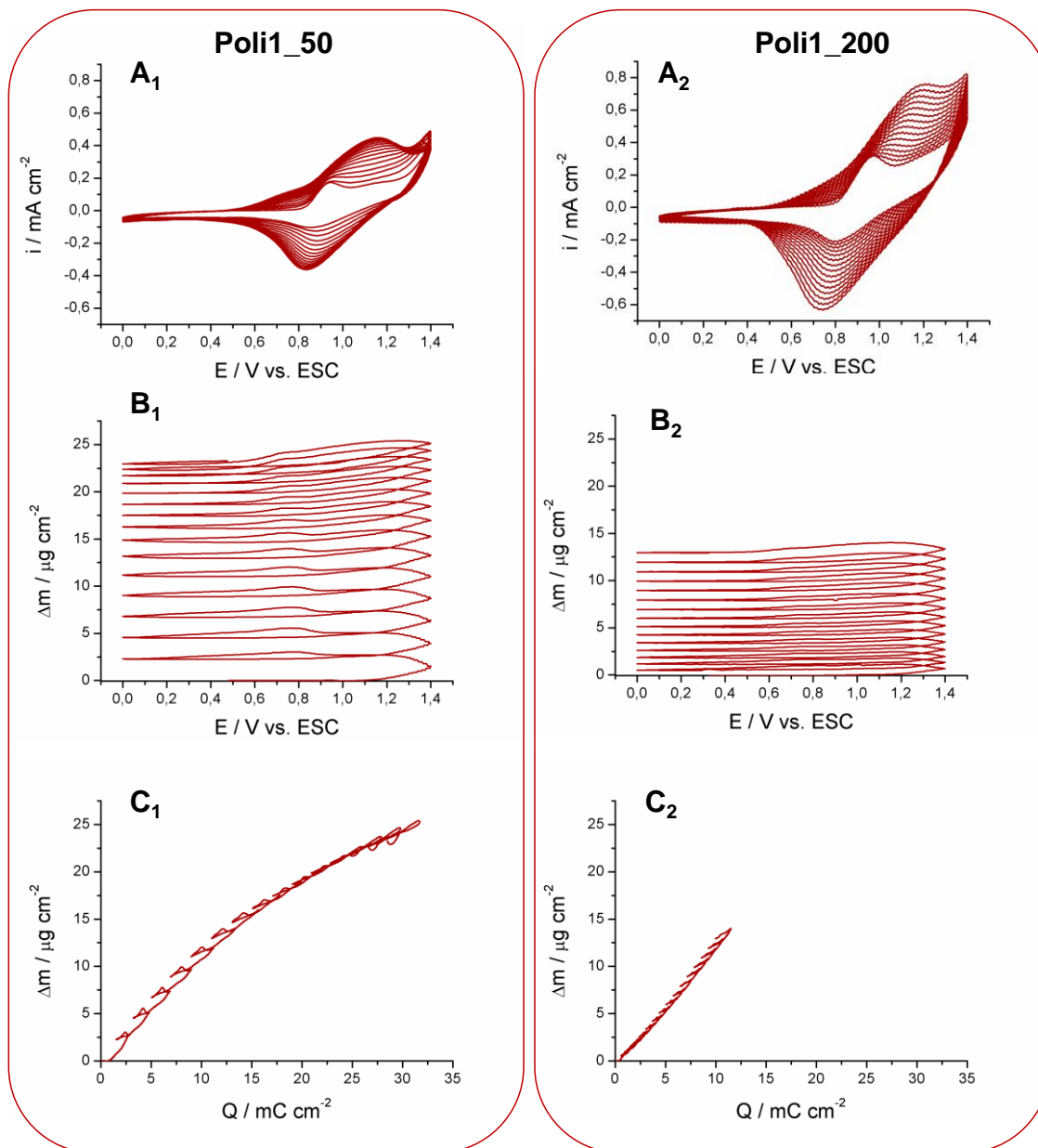


Figura 3.3 - (A) Voltamogramas cíclicos da polimerização potenciodinâmica de **1**, (B) variação de massa em função do potencial aplicado e (C) variação de massa em função da carga do polímero, ao longo dos vários ciclos da polimerização a (1) $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e (2) $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Soluções de 1mM de monômero e 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano.

No caso dos filmes contendo cobre (figura 3.4), após o primeiro ciclo de potencial existe um aumento de massa de $1,79 \mu\text{g cm}^{-2}$ para **Poli5_100** e de $0,80 \mu\text{g cm}^{-2}$ para **Poli5_200**. Para o **Poli5_100**, o gráfico representativo da variação de massa em função da carga consumida não é linear e portanto, também neste caso, não são discutidos valores retirados de ciclos superiores a 6. Ao fim dos 15 ciclos há uma massa depositada na superfície do elétrodo de $12,38 \mu\text{g cm}^{-2}$

para o **Poli5_200**, ligeiramente inferior à massa depositada para o **Poli1_200**, 13,05 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (para o mesmo número de ciclos).

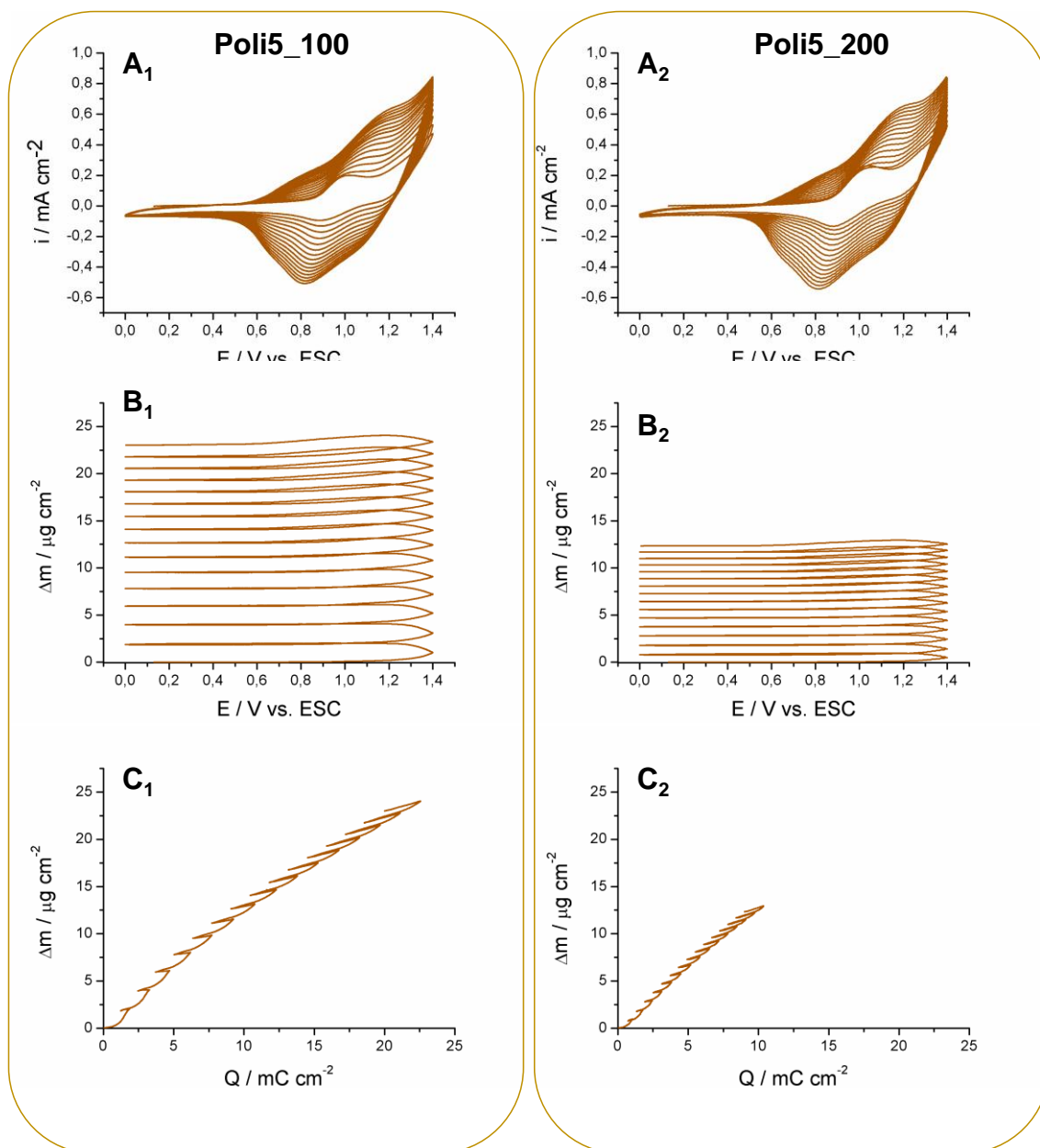


Figura 3.4 - (A) Voltamogramas cíclicos da polimerização potenciodinâmica de **5**, (B) variação de massa em função do potencial aplicado e (C) variação de massa em função da carga do polímero, ao longo dos vários ciclos da polimerização, a uma velocidade de varrimento de (1) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (2) $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Soluções de 1mM de monómero e 0,1 M TBAPF₆ em diclorometano.

Se se considerar que durante a eletropolimerização estão envolvidos $2n-2$ (n é o número de unidades monoméricas) eletrões como já proposto na literatura para polímeros condutores⁷, ou seja, 2 eletrões por monómero, pode calcular-se

o valor de carga correspondente ao crescimento do filme para cada um dos monómeros através da expressão seguinte:

$$M = \frac{nF\Delta m}{Q} \quad \text{Eq 3.1.}$$

onde M (g mol⁻¹) é a massa molar do monómero, n corresponde ao número de eletrões envolvidos na oxidação do monómero, F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), Q é a carga de crescimento do filme (C cm⁻²) e Δm é a variação de massa registada durante a formação do polímero (g cm⁻²).

Assim, para o **Poli1_200** (M_{monómero1} = 968,17 g mol⁻¹) com uma massa depositada de 13,05 μg cm⁻² esperava-se que a carga consumida fosse de 2,60 mC cm⁻² e para o **Poli5_200** (M_{monómero5} = 978,18 g mol⁻¹) com uma massa depositada de 12,38 μg cm⁻² esperava-se uma carga consumida de 2,44 mC cm⁻². Em ambos os casos, a carga consumida esperada é inferior à carga obtida experimentalmente, 14,07 mC cm⁻² e 12,97 mC cm⁻² para o **Poli1_200** e **Poli5_200**, respetivamente. Este facto pode dever-se à carga que foi consumida para formar oligómeros de cadeia curta que, posteriormente, não se depositaram na superfície do eléctrodo originando polímero e se perderam para a solução.

3.2. Efeito das condições de eletropolimerização nas propriedades eletroquímicas, morfológicas e estruturais dos filmes

3.2.1. Comportamento de oxidação-redução dos filmes

É de extrema importância a caracterização eletroquímica dos filmes formados de modo a tentar perceber o processo de dopagem/de-dopagem nos polímeros. O processo de dopagem/de-dopagem envolve a inserção (durante a oxidação) e expulsão (durante a redução) de iões (neste caso aniões, PF₆⁻) presentes na solução que garantem a eletroneutralidade dos polímeros.

Depois da formação dos filmes à superfície do eléctrodo procedeu-se à sua caracterização por voltametria cíclica numa solução isenta de monómero, ou seja, uma solução contendo apenas solvente (diclorometano) e eletrólito suporte (TBAPF₆). A velocidade escolhida para a caracterização dos filmes foi uniformizada para 50 mV s⁻¹ em todos os casos.

Na figura 3.5 estão representados os voltamogramas cíclicos relativos ao comportamento de oxidação e redução dos polímeros e na tabela 3.2 os valores de potencial e carga retirados/calculados desses voltamogramas. Os voltamogramas obtidos são semelhantes aos já publicados para polímeros da mesma família.⁴

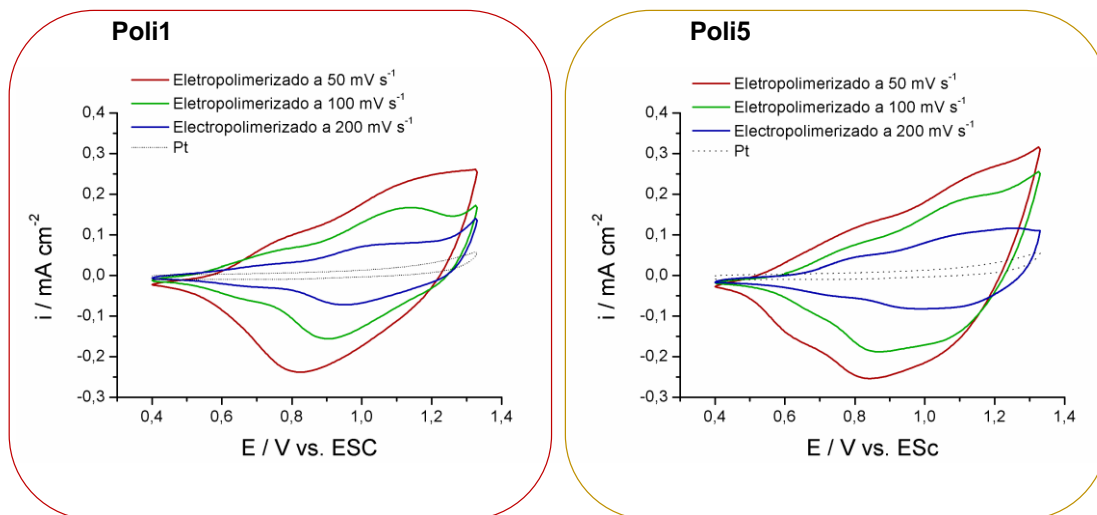


Figura 3.5 – Voltamogramas cíclicos dos filmes **Polí1** (Ni(II)) e **Polí5** (Cu(II)), obtidos com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s⁻¹), em solução isenta de monómero (0,1 M TBAPF₆ em diclorometano), a 50 mV s⁻¹.

Tabela 3.2 – Valores dos potenciais de pico para os polímeros **1** e **5** obtidos às diferentes velocidades de varrimento 50, 100 e 200 mV s⁻¹, cargas de oxidação e redução e respetiva razão.

Polímero	Velocidade de varrimento de polimerização	E _p ^{a1}	E _p ^{a2}	E _p ^{c1}	E _p ^{c2}	Q _O	Q _R	Q _O /Q _R
	mV s ⁻¹	E / V vs. ESC				mC / cm ⁻²		
Polí1	50	0,77	1,18	-	0,82	2,12	2,10	0,99
	100	0,78	1,13	0,67	0,90	0,72	0,63	1,14
	200	0,75	1,00	0,67	0,95	0,20	0,15	1,33
Polí5	50	0,81	1,14	0,62	0,83	2,22	2,49	0,89
	100	0,77	1,09	0,66	0,86	0,82	0,88	0,93
	200	0,80	1,15	0,72	0,98	0,24	0,21	1,14

Observam-se dois processos anódicos em ambos os **Polí1** (Ni(II)) e **Polí5** (Cu(II)) polimerizados às diferentes velocidades. Os valores aos quais ocorrem esses processos anódicos nos polímeros são semelhantes entre si e têm o valor de cerca de 0,80 V e 1,00 V. Dois processos catódicos surgem também para todos os filmes, um deles a aproximadamente 0,60 V e outro a 0,90 V. Para o

Poli1_50 não se retirou o valor do potencial a aproximadamente 0,60 V, pois a onda catódica não se consegue diferenciar daquela presente a cerca de 0,90 V.

As cargas de oxidação e redução diminuem com o aumento da velocidade de varrimento usada no crescimento, sugerindo a formação/deposição de maior quantidade de material eletroativo para os polímeros crescidos a 50 mV s⁻¹. Relativamente aos valores de carga de oxidação e redução, os valores obtidos para o **Poli5** são superiores aos valores obtidos para o **Poli1**, indicando a maior eletroatividade do primeiro (mais material depositado), para o mesmo número de ciclos de crescimento.

Para o **Poli1** e **Poli5** as razões das cargas calculadas aumentam com o aumento da velocidade de varrimento usada no crescimento do polímero (processo de redução incompleto). Tal facto, sugere um aumento da irreversibilidade do processo redox com a velocidade de crescimento dos filmes, como é normal assistir na formação de estruturas pouco ordenadas e muito ramificadas de polímeros condutores quando obtidos a elevadas velocidades de varrimento. Com efeito, um valor de $Q_O/Q_R \approx 1$ indica que toda a carga transferida na oxidação é completamente compensada na redução, traduzindo, portanto, um processo completamente reversível. Como já foi anteriormente mencionado, a conversão redox do polímero é acompanhada por fluxos iónicos entre a matriz polimérica e a solução. Todos estes processos de transferência de carga e de massa conduzem inevitavelmente a alterações estruturais/morfológicas do polímero que envolvem, inclusivamente, a entrada/saída de solvente do filme polimérico. Assim é frequente que estas transformações estruturais dificultem o fluxo iónico (e portanto a conversão eletroquímica do polímero) quando o filme está num dado estado de oxidação. Como resultado, um dos processos redox (oxidação ou redução) pode ser mais dificultado que o outro pela condição estrutural/morfológica do filme a um determinado valor de potencial, conduzindo a razões Q_O/Q_R diferentes da unidade. Este comportamento traduz um desvio à reversibilidade do sistema. Os valores de Q_O/Q_R próximos da unidade estão normalmente associados a filmes mais porosos (fluxo iónico no interior do polímero facilitado). Pode assim concluir-se que, para o **Poli1**, o filme vai-se tornando mais compacto (menos poroso) à medida que a velocidade de varrimento usada no crescimento aumenta, dificultando o processo de

dopagem/de-dopagem. Para o **Poli5** existe um aumento de porosidade, facilitando o processo de dopagem/de-dopagem do filme, à medida que a velocidade de varrimento usada no crescimento aumenta. Estes diferentes comportamentos de oxidação-redução podem ser explicados devido à diferença dos centros metálicos presentes e assim a sua geometria de coordenação também será diferente. Os complexos de Ni(II) $3d^8$ com todos os elétrons emparelhados e número de coordenação 4 tem maior propensão para uma geometria quadrangular plana. Por sua vez o Cu(II) $3d^9$ com um elétron desemparelhado e com o mesmo número de coordenação poderá ter uma geometria mais distorcida. Como consequência o centro metálico vai afetar de forma diferente a conformação do ligando no espaço. Assim, uma geometria mais organizada e um filme mais compacto pode ser atribuído àquele que tem como centro metálico Ni(II) (**Poli1**), podendo estar associada uma redução incompleta devido ao aprisionamento das espécies envolvidas no processo de dopagem/de-dopagem. Uma geometria menos organizada e um filme menos compacto podem ser atribuídos ao polímero contendo Cu(II) (**Poli5**) tornando mais reversível o processo de dopagem/de-dopagem à medida que a velocidade de varrimento aumenta.

Para estudar o processo de transferência de massa decorrente da oxidação-redução dos filmes formados, realizou-se a caracterização eletroquímica dos mesmos recorrendo à microbalança de cristal de quartzo (figuras 3.6 e 3.7). Os comportamentos de oxidação-redução estudados dizem respeito aos polímeros **Poli1_200** (Ni(II)) e **Poli5_200** (Cu(II)), tendo em conta que através da análise dos gráficos da variação de massa em função da carga obtidos (figura 3.3 e 3.4 (C)) nos estudos de eletropolimerização (perfil linear de Δm vs. Q) para que não existam efeitos indesejáveis na leitura dos valores de frequência e assim a equação de Sauerbrey poder ser aplicada.

Poli1_200

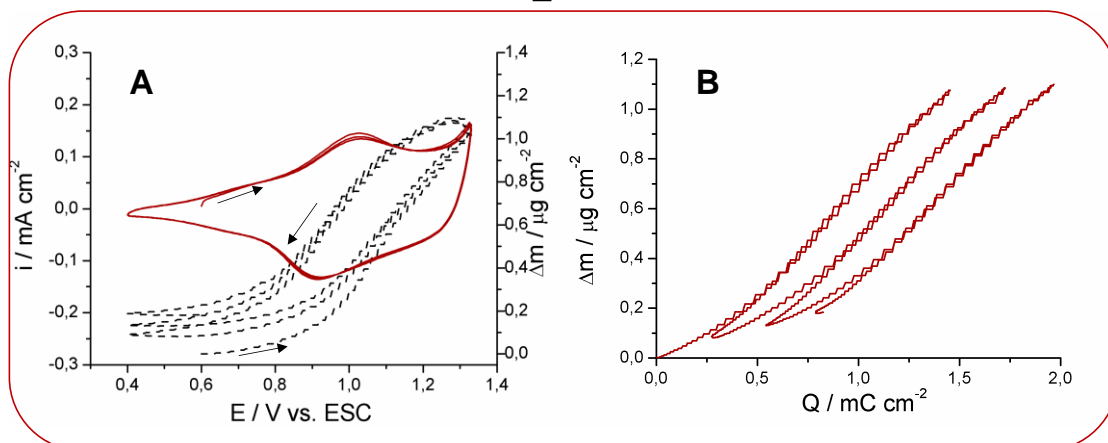


Figura 3.6 - (A) Voltamogramas cíclicos da caracterização eletroquímica a 50 mV s^{-1} de **Poli1_200** e correspondente variação de massa em função do potencial aplicado e (B) variação de massa em função da carga redox do polímero ao longo da caracterização eletroquímica (três primeiros ciclos). Solução isenta de monómero: $0,1 \text{ M TBAPF}_6$ em diclorometano.

Poli5_200

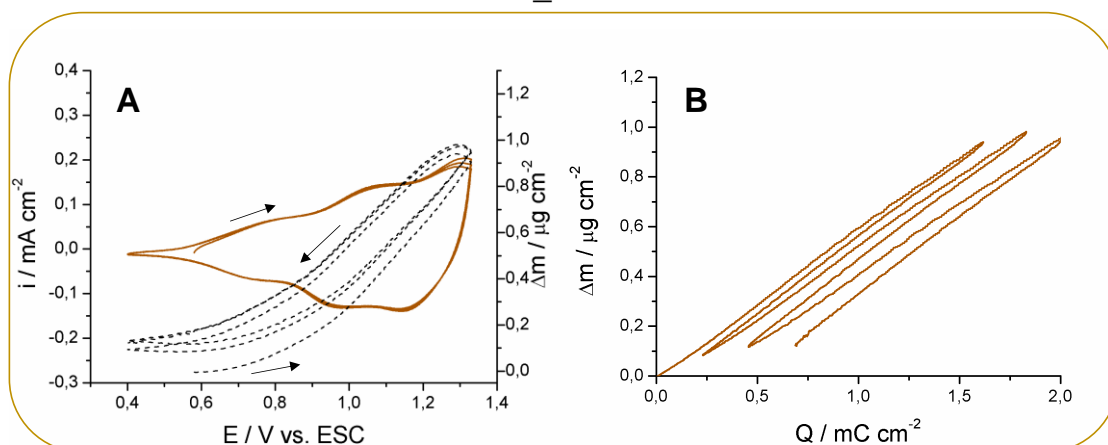


Figura 3.7 - (A) Voltamogramas cíclicos da caracterização eletroquímica a 50 mV s^{-1} de **Poli5_200** e correspondente variação de massa em função do potencial aplicado e (B) variação de massa em função da carga redox do polímero ao longo da caracterização eletroquímica (três primeiros ciclos). Solução isenta de monómero: $0,1 \text{ M TBAPF}_6$ em diclorometano.

Pela análise do gráfico da variação de massa em função do potencial, para o caso do polímero contendo níquel, **Poli1_200** (figura 3.6), pode observar-se que ocorre um aumento de massa entre $0,60 \text{ V}$ e $1,33 \text{ V}$. Este aumento de massa deve-se em parte ao movimento de aniões que compensam a carga durante a sua oxidação e ao movimento de solvente para o filme. No sentido inverso, ramo catódico, verifica-se uma diminuição da massa até $0,40 \text{ V}$. Esta diminuição está associada à expulsão de espécies incorporadas no varrimento anódico. A massa ganha durante a oxidação não é totalmente compensada após a redução, o que pode significar que as espécies que entraram no polímero não saíram na

totalidade, o que está de acordo com o que foi discutido a partir dos valores de Q_O/Q_R . No polímero de níquel formado à mesma velocidade de varrimento (**Poli1_200**), no **Poli5_200** o aumento de massa ocorre no mesmo intervalo de potencial. Os gráficos de massa em função da carga mostram também a redução incompleta do polímero.

Através dos gráficos da variação da massa em função da carga podemos retirar a massa molar das espécies móveis recorrendo à equação 3.1.

Para o varrimento anódico, obteve-se o valor de $M = 73,24 \text{ g mol}^{-1}$ para o **Poli1_200** e $M = 57,60 \text{ g mol}^{-1}$ para o **Poli5_200** e para o varrimento catódico, $M = 83,36 \text{ g mol}^{-1}$ e $M = 59,24 \text{ g mol}^{-1}$ para o **Poli1_200** e o **Poli5_200**, respetivamente. Os valores obtidos são inferiores à massa molecular esperada, correspondente ao anião dopante PF_6^- ($M = 144,96 \text{ g mol}^{-1}$). Este facto pode ser explicado pelos fluxos de massa de iões e solvente em sentidos opostos que resultam num balanço de massa inferior ao esperado, devido à dificuldade de acomodar simultaneamente no interior do filme aniões dopantes e solvente.

Através dos dados obtidos da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo pode-se calcular a eficiência de eletropolimerização, através da razão da carga consumida para oxidar o polímero (espécies depositadas) com a carga consumida para a polimerização. A carga gasta para a polimerização é retirada dos ensaios de EQCM para o último ciclo de polimerização. Assim assume-se que toda a carga consumida para oxidar outras espécies (metal, anéis aromáticos, etc.) é compensada pela carga usada para as reduzir, ou seja, durante a polimerização estas anulam-se sobrando apenas a carga gasta para a eletropolimerização. A carga gasta para oxidar o polímero é retirada dos ensaios realizados numa solução isenta de monómero. Na tabela 3.3 encontram-se os resultados destes cálculos para polímeros que crescem com uma velocidade de varrimento de 200 mV s^{-1} e pode-se observar que a polimerização do composto **5** é mais eficiente do que a do composto **1** nestas condições.

Tabela 3.3 – Valores de Q_{ox} e Q_{pol} ($mC\ cm^{-2}$) e razão Q_{ox}/Q_{pol} (%) para os polímeros formados a 200 mV s^{-1} .

Polímero	Q _{ox}	Q _{pol}	Q _{ox} /Q _{pol} (%)
	mC cm ⁻²		
Poli1_200	1,46	14,1	10,3
Poli5_200	1,62	13,0	12,5

Segundo estudos descritos para o Poli[Ni(salen)] na literatura⁴ existe uma carga positiva deslocalizada por cada unidade monomérica. Assim, no caso do **Poli1** e **Poli5** assume-se que existam duas cargas positivas, uma por cada unidade de *salphen*. Por cada carga positiva existe um anião dopante PF_6^- que a compensa, ou seja, o número aniões existentes é igual ao número de cargas positivas. Considerando então o grau de dopagem 2 (em cada unidade monomérica formam-se duas cargas positivas) é possível, através da equação 3.2, calcular o número de unidades monoméricas no filme.

$$\Gamma = \frac{Q}{nF} \quad Eq. 3.2.$$

onde Q é a carga de oxidação associada ao processo ($C\ cm^{-2}$), n é o número de elétrons e F é a constante de Faraday ($96485\ C\ mol^{-1}$). Na tabela 3.4 encontra-se o número de unidades monoméricas para cada caso.

Tabela 3.4 – Número de unidades monoméricas ($mol\ cm^{-2}$) para os polímeros **Poli1_200** e **Poli5_200**.

Polímero	Γ
	$mol\ cm^{-2}$
Poli1_200	$7,6 \times 10^{-9}$
Poli5_200	$8,4 \times 10^{-9}$

Através dos valores da tabela 3.4 é possível o cálculo da massa depositada esperada. Assim, para o **Poli1_200** a massa depositada esperada é de $7,4\ \mu g\ cm^{-2}$ e para o **Poli5_200** é de $8,2\ \mu g\ cm^{-2}$. Ao comparar-se este valor com os valores obtidos experimentalmente, $13,05$ e $12,38\ \mu g\ cm^{-2}$ para o **Poli1_200** e **Poli5_200** respetivamente, verifica-se que a massa depositada esperada é inferior à obtida experimentalmente. A diferença entre estes valores pode corresponder a que solvente e eletrólito de suporte estejam no filme, contribuindo para os maiores valores de massa depositada obtidos experimentalmente. Através desta diferença é possível calcular a que percentagem de massa

depositada corresponde o polímero e a que percentagem corresponde o solvente e eletrólito suporte. Assim para o **Poli1_200**, 61% da massa depositada é polímero e 39% corresponde à contribuição de eletrólito suporte e solvente. Para o **Poli5_200**, 64% corresponde a polímero e 36% a solvente e eletrólito suporte.

3.2.2. Propriedades morfológicas dos filmes

Recorreu-se à técnica de AFM de modo a ter uma informação mais completa sobre o efeito das condições de eletropolimerização na morfologia dos filmes.

As imagens topográficas e os perfis correspondentes encontram-se nas figuras 3.8 (**Poli1**) e 3.9 (**Poli5**) e mostram a influência da velocidade de varrimento e do monómero usado na morfologia dos filmes.

Na figura 3.8 estão representadas as imagens 3D, 2D e respetivos perfis para os polímeros **Poli1_50/100/200** (Ni(II)). Pela observação das imagens 3D pode notar-se que o **Poli_200** é o polímero mais compacto, o que está de acordo com as conclusões retiradas das razões Q_o/Q_R (ver tabela 3.2), ou seja, um polímero mais compacto está associado a uma razão $Q_o/Q_R > 1$ e a um processo de dopagem/de-dopagem incompleto. Através das imagens 2D e respetivos perfis obteve-se a média do diâmetro dos grãos, sendo 44 nm para o **Poli1_50**, 53 nm para o **Poli1_100** e 22 nm para o **Poli1_200**. Os grãos são mais pequenos quando se utiliza uma velocidade de varrimento maior no crescimento dos polímeros. Através destes dados e das imagens 3D da figura 3.8 pode sugerir-se que à velocidade de 200 mV s^{-1} formam-se grãos/nódulos pequenos em toda a superfície do eletrodo (nucleação instantânea) dando origem a um filme compacto notando-se ainda as imperfeições do eletrodo de platina. Entre o **Poli1_50** e o **Poli1_100** as diferenças morfológicas não são muito significativas podendo ser considerados morfológicamente semelhantes (uma vez que a área analisada é pequena).

Na figura 3.9 estão representadas as imagens 3D, 2D e respetivos perfis para o **Poli5_50/100/200** (Cu(II)). Conclusões semelhantes às do **Poli1** podem ser tiradas para o **Poli5**. O uso da velocidade de varrimento de 200 mV s^{-1} (**Poli5_200**) no crescimento provoca uma nucleação instantânea originando grãos/glóbulos mais pequenos. Os filmes **Poli5_100** e **Poli5_200** são

considerados morfologicamente semelhantes, apesar de no primeiro caso surgirem formações de maiores dimensões distribuídas de forma não regular na superfície. Os valores médios dos diâmetros de grão retirados dos perfis são 85 nm para o **Poli5_50**, 57 nm para o **Poli5_100** e 49 nm para o **Poli5_200**. O polímero com razões de $Q_o/Q_R \approx 1$, correspondendo ao processo de dopagem/de-dopagem mais facilitado, é o **Poli5_200**. Esta observação pode ser explicada pela maior área exposta à solução (grão mais fino) e portanto maior superfície de permuta iônica com a solução.

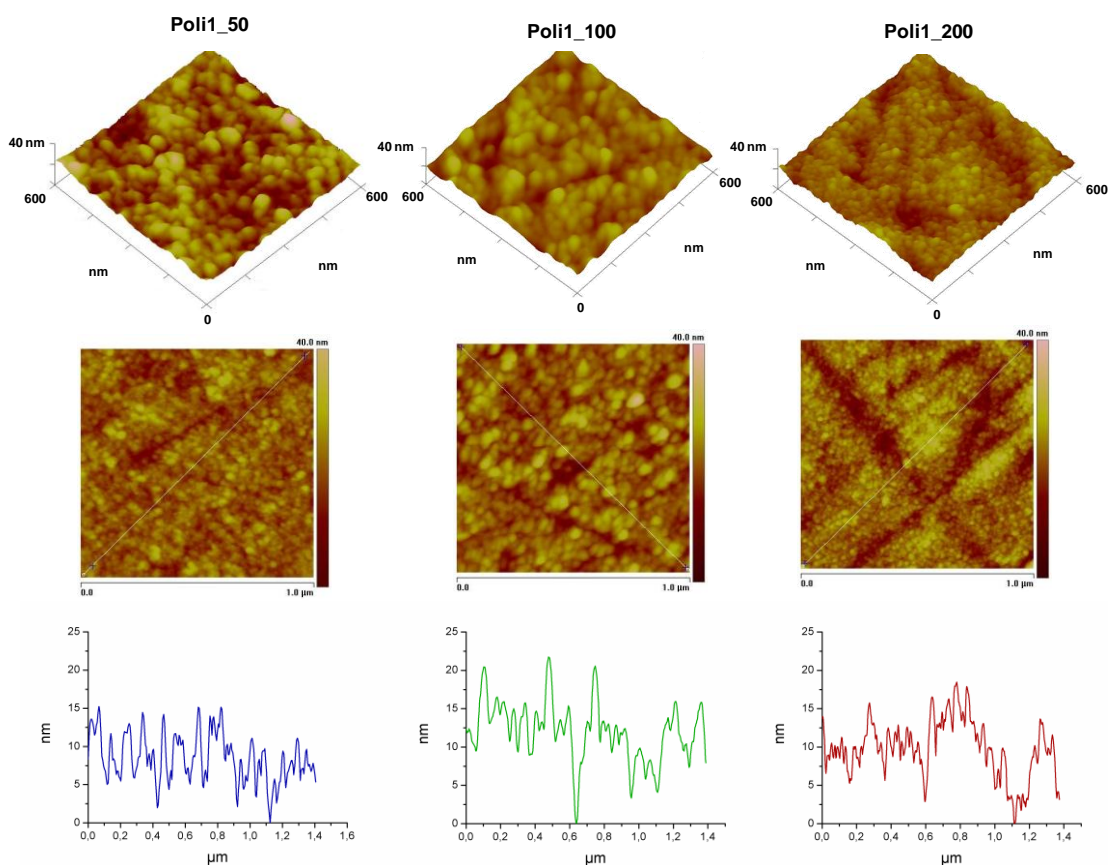


Figura 3.8 – Imagens de AFM no modo contacto intermitente do **Poli1** obtido com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}). Imagens 3D (600 nm x 600 nm), 2D (1 μm x 1 μm) e respectivos perfis (500 nm) obtidos. ($Z = 40$ nm)

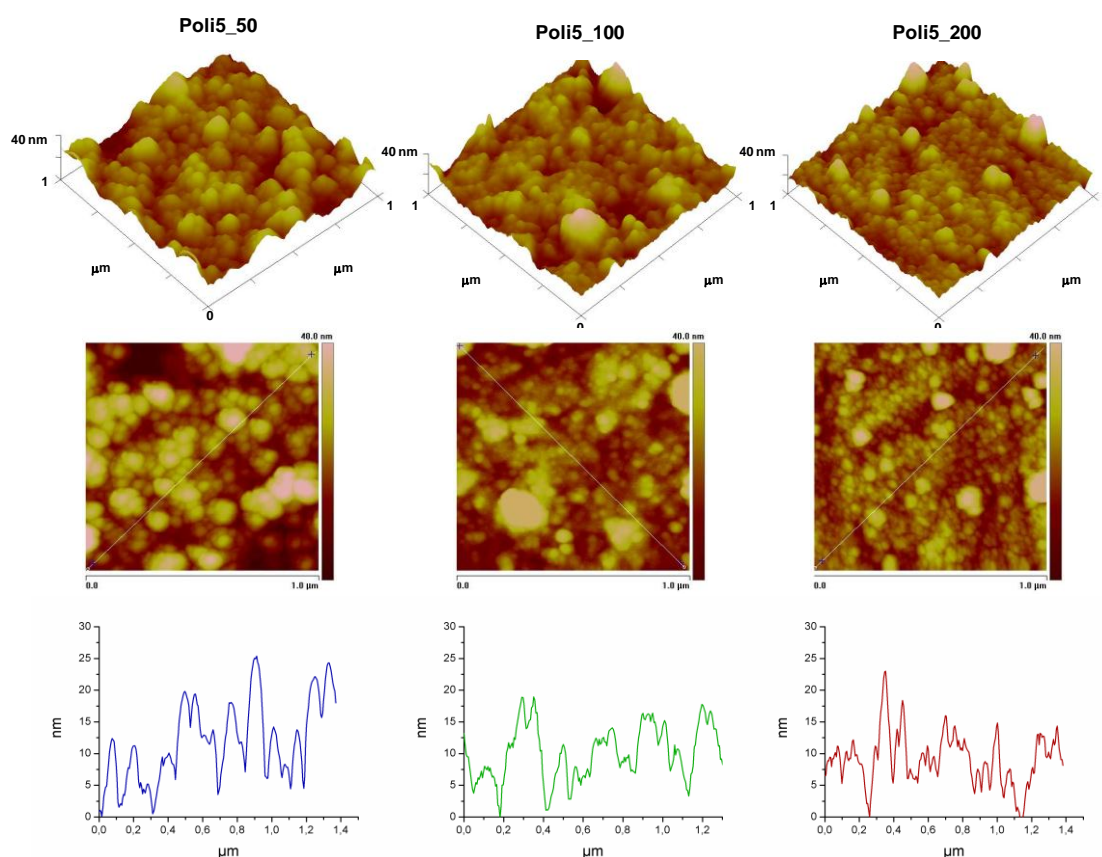


Figura 3.9 - Imagens de AFM no modo intermitente do **Poli5** obtido com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}). Imagens 3D ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), 2D ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) e respectivos perfis (500 nm) obtidos. ($Z = 40 \text{ nm}$)

Na figura 3.10 estão representadas imagens 3D e respectivos perfis para os dois polímeros (**1** e **5**) obtidos à mesma velocidade de varrimento, 200 mV s^{-1} .

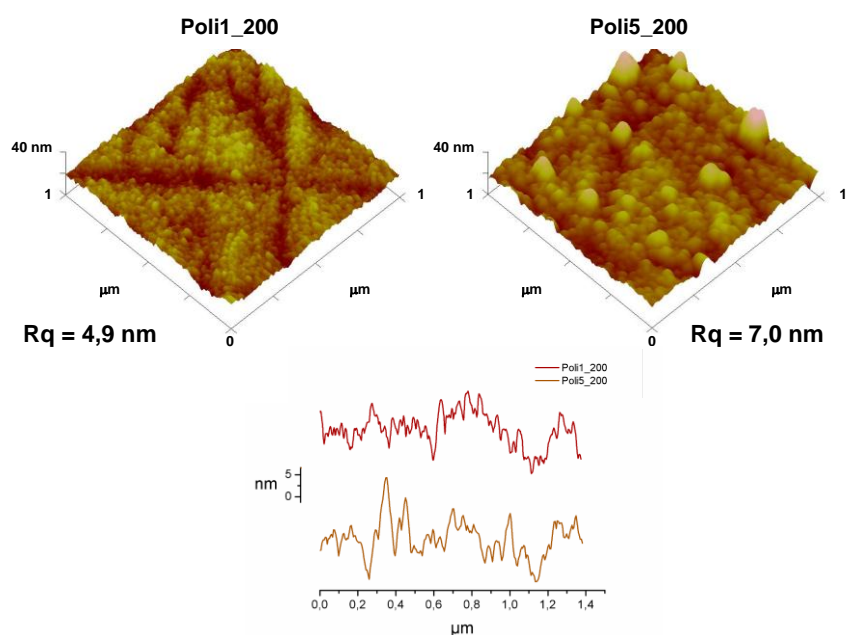


Figura 3.10 – Imagens 3D e respetivo perfil dos polímeros **1** e **5** crescido à mesma velocidade de varrimento, 200 mV s^{-1}

Através desta figura pode constatar-se que o **Poli5_200** possui aglomerados maiores do que o **Poli1_200**. O método mais comum para visualizar e analisar alterações na topografia da superfície é chamado de Rq (rms roughness, root-mean-square roughness) obtido pela equação 6.2 do capítulo 6 (parte experimental).

O maior valor de Rq, filme mais rugoso, é para o **Poli5_200**. Sendo a única diferença na estrutura dos monómeros o centro metálico, será provavelmente ele o responsável por esta diferente morfologia observada. Como já foi dito anteriormente e por adotar uma geometria quadrangular plana o filme de níquel tende a ter uma morfologia mais organizada/mais compacta do que o filme de cobre.

3.2.3. Propriedades estruturais dos filmes

Polímeros formados com uma velocidade de varrimento de 100 mV s^{-1} a partir dos monómeros **1** e **5** foram estudados recorrendo à técnica de XPS. O sólido correspondente ao complexo **1** foi também analisado por esta técnica, de modo a tentar compreender os efeitos da eletropolimerização. As análises de XPS podem ser abordadas de uma forma qualitativa (espécies presentes na amostra através da energia de ligação) e quantitativa (percentagens atômicas obtidas através das áreas dos picos correspondentes). Na figura 3.11 encontram-se os espectros de XPS em diversas gamas de energia. Na tabela 3.5 encontram-se registadas as energias de ligação (eV) retiradas dos espectros do complexo **1** e dos polímeros **Poli1_100** e **Poli5_100**. Pode observar-se que para todos os casos se verificam valores de energias correspondentes aos carbonos sp^2 e sp^3 (C-C e C-H), a carbonos com outros tipos de vizinhanças (C-N, C-O e N-C) e ainda para cada metal, Cu e Ni. As energias de ligação correspondente ao Ni(II) e Cu(II) são 855,2 e 934,7 eV, respetivamente, o que está em concordância com os valores publicados para outros compostos de coordenação dos mesmos centros metálicos.^{8,9} Para o caso do polímero contendo cobre, **Poli5_100**, existe uma abundância de multipletos presentes nos espectros o que é indica a existência de eletrões desemparelhados (paramagnético), o que não acontece para o caso do **Poli1_100** (Ni(II)), indicando que todos os eletrões se encontram emparelhados (diamagnético). É de notar que apenas os espectros

correspondentes aos polímeros contêm energias de ligação correspondentes ao PF_6^- proveniente do eletrólito suporte utilizado na eletropolimerização.

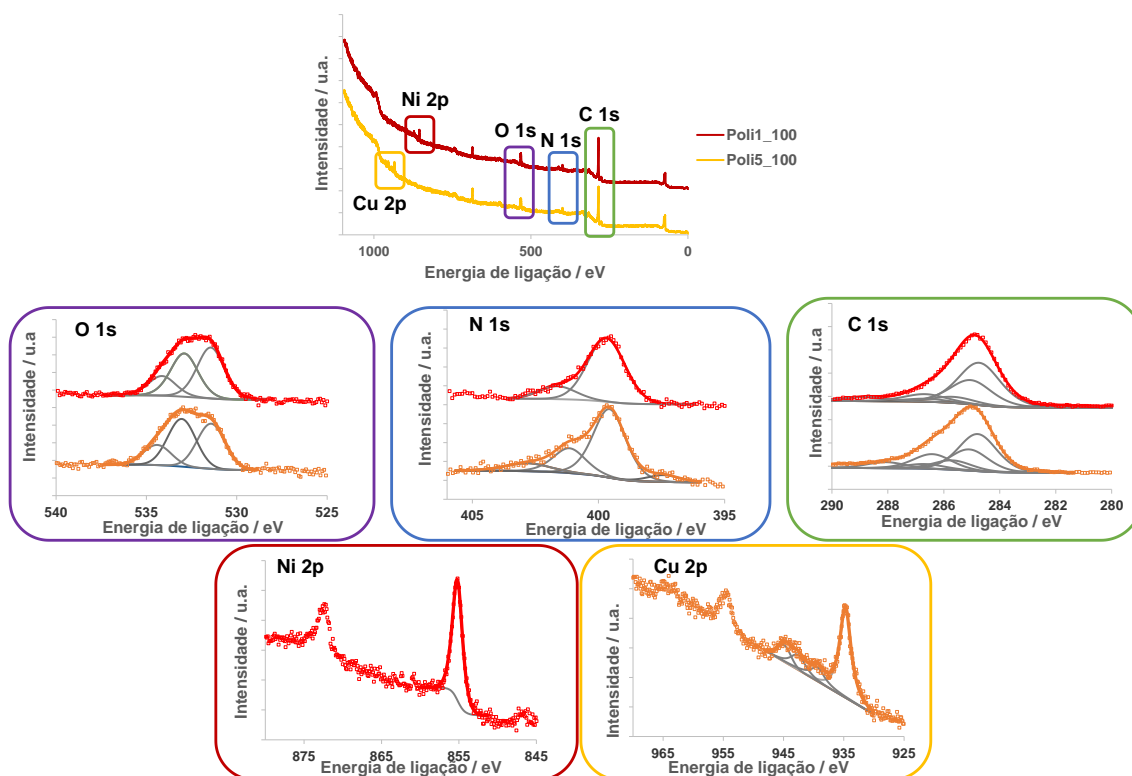


Figura 3.11 – Espectros de XPS nas gamas de energia correspondentes a C (1s), O (1s), N (1s), Ni e Cu (2p) e respectivas decomposições dos picos dos polímeros **Poli1_100** e **Poli5_100**.

Tabela 3.5 – Valores das energias de ligação (eV) retiradas dos espectros do sólido do composto **1**, **Poli1_100** e **Poli5_100**.

	Energia de ligação / eV		
	1	Poli1_100	Poli5_100
C 1s sp^2 (C-C, C-H)	284,7	284,7	284,7
C 1s sp^3 (C-C, C-H)	285,0	285,0	285,0
C 1s (C-N)	285,6	285,6	285,6
C 1s (C-O)	286,6	286,6	286,6
N 1s (N-C)	399,9	399,73	399,6
N 1s (N^a)	-	401,6	401,1
O 1s (O^b)	531,3	531,4	531,4
Ni 2p (Ni(II))	855,2	855,2	-
Cu 2p (Cu(II))	-	-	934,7
P 2p (PF_6)	686,4	-	686,1

^aEste valor pode corresponder a um N protonado ou a um N ligado a moléculas de água por ligações de hidrogénio

^bEste valor pode corresponder a um O afetado pela deslocalização de cargas ou que sofre retrodoação por parte do metal (anel aromático – O – Ni).

A energia de ligação detetada a 401,6 e 401,1 eV (não detetada no complexo **1** estudado), para os espectros dos polímeros, pode corresponder a um átomo de azoto protonado ou então ligado a moléculas de água (provavelmente da atmosfera) por ligações de hidrogénio. Já a energia de ligação a 531,3 e 531,4 eV, presente em todos os casos, pode corresponder a um oxigénio afetado pela deslocalização de carga do anel aromático e/ou retrodoação por parte do elemento níquel ou cobre.

Na tabela 3.6 estão apresentados os valores relativos às razões atómicas calculadas e experimentais. Apenas se teve em conta as razões atómicas C_{total}/N , N/M e O/N observando-se que para o composto **1** as razões atómicas estão próximas das esperadas, exceto para C_{total}/N , que é superior ao esperado, podendo dever-se a contaminações ou à degradação do composto quando exposto à radiação. No polímero **Poli1_100** pode notar-se que existe, no geral, um aumento das razões atómicas. Este aumento, no caso da razão N/M , significa que ao processo de eletropolimerização poderá estar associada a perda de níquel, e/ou a existência de um excesso de azoto devido à presença de tetrabutylamónio, proveniente do eletrólito suporte. Esta última hipótese é reforçada pelo facto de a razão C/N diminuir com a polimerização. No entanto, o facto de a razão O/N aumentar é inexplicável pelo aumento da quantidade de N no meio. Terá de se admitir que há uma grande quantidade de oxigénio introduzida no filme durante a eletropolimerização. Uma hipótese seria a inclusão de água, contudo os dados espectroscópicos da região O 1s não o confirmam: o pico correspondente aparece nas amostras polimerizadas mas com uma intensidade muito baixa. Assim, este excesso de O pode dever-se a oxigénio preso na estrutura polimérica durante a eletropolimerização. Relativamente ao polímero **Poli5_100**, os valores das razões atómicas são mais próximos das esperadas sugerindo que o processo de eletropolimerização não leva a uma perda tão pronunciada do metal central como no **Poli1_100**. Quanto à razão O/N , verifica-se exatamente a mesma tendência da amostra com Ni.

Tabela 3.6 – Razões atômicas calculadas e experimentais para o sólido do complexo 1 e para os polímeros **Poli1_100** e **Poli5_100**.

		Razões atômicas		
	Estequiométricas	Exp.		
		1	Poli1_100	Poli5_100
Ctotal/N	14	19,1	15,2	12,4
N/M	2	2,4	4,2	3,0
O/N	1	1,2	2,9	3,0

3.3. Conclusões

Neste capítulo descreve-se a preparação e caracterização dos polímeros formados com os monómeros **1** e **5** (centros metálicos diferentes, Ni e Cu) que cresceram com diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s⁻¹). Estudaram-se os comportamentos de oxidação-redução dos diferentes filmes por voltametria cíclica. Concluiu-se que para o **Poli1** o filme vai-se tornando mais compacto, dificultando o processo de dopagem/de-dopagem ($Q_O/Q_R > 1$) à medida que se aumenta a velocidade de varrimento usada no crescimento. No caso do **Poli5**, à medida que a velocidade de varrimento usada no crescimento aumenta, o processo de dopagem/de-dopagem é mais fácil ($Q_O/Q_R \approx 1$), sugerindo que no **Poli5_200** existe uma maior área de contacto com a solução facilitando a permuta iónica. Os polímeros contendo cobre mostraram-se mais eletroativos do que os polímeros contendo níquel.

Recorreu-se à técnica de EQCM para estudar a eletropolimerização e conversão de oxidação-redução dos filmes, pelo que se concluiu que os dados obtidos não eram afetados por perturbações para o caso dos filmes obtidos a 200 mV s⁻¹. Considerou-se que na eletropolimerização destes compostos estão envolvidos 2 eletrões. Através desta premissa calculou-se a carga esperada e comparou-se com a carga obtida experimentalmente para a eletropolimerização. Concluiu-se que alguma carga consumida durante o processo serviu para formar oligómeros que não ficaram na superfície do elétrodo e que se perderam para a solução. Calculou-se Q_{ox}/Q_{pol} (%) que serviu para comparar a eficiência de eletropolimerização entre o **Poli1_200** e o **Poli5_200**, mostrando-se esta última a mais eficiente. Relativamente à conversão redox dos filmes, assumiu-se que

existem 2 elétrons por unidade monomérica envolvidos neste processo. Assim calculou-se o número de unidades monoméricas presentes concluindo-se que esse valor é maior para o **Poli5_200** ($8,4 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) do que para o **Poli1_200** ($7,6 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$). Calculou-se a massa depositada esperada e comparou-se com a obtida experimentalmente. Esta comparação levou a concluir que para os valores de massa depositada cerca de 60% correspondem a polímero e 40% a solvente e eletrólito suporte presentes na matriz polimérica.

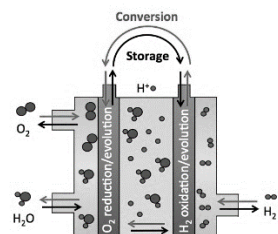
A morfologia dos diferentes polímeros foi estudada por AFM mostrando-se que depende da velocidade de varrimento e do monómero usado. O **Poli1_200** mostra uma morfologia mais compacta, o que está de acordo com o que foi discutido anteriormente pelas razões de Q_O/Q_R . O **Poli5_200** é mais rugoso (maior R_q) do que o **Poli1_200**, sendo estas diferenças na morfologia provavelmente devidas ao centro metálico.

Por fim, a técnica de XPS deu informações acerca da composição dos filmes e do efeito do processo de eletropolimerização. Concluiu-se que a composição dos filmes é a esperada mas o processo de eletropolimerização deve originar a perda de centros metálicos na matriz polimérica.

3.4. Referências

1. K. A. Goldsby, J. K. Blaho e L. A. Hoferkamp, *Polyhedron*, 1989, **8**, 113-115.
2. G. P. Evans, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 1-74.
3. A. Melato, M. H. Mendonca e L. Abrantes, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**, 417-426.
4. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro e A. R. Hillman, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 8533-8540.
5. D. Benito, J. J. Garcia-Jareno, J. Navarro-Laboulais e F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **446**, 47-55.
6. V. M. Schmidt e J. Heitbaum, *Electrochim. Acta*, 1993, **38**, 349-356.
7. J. P. Correia, E. Vieil e L. M. Abrantes, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **573**, 299-306.
8. A. H. D. P. S. Ulbrich, R. R. Campedelli, J. L. Sonogo Milani, J. H. Z. dos Santos e O. D. L. Casagrande, Jr., *Appl. Catal., A*, 2013, **453**, 280-286.

9. S. Shuvaev, I. S. Bushmarinov, I. Sinev, A. O. Dmitrienko, K. A. Lyssenko, V. Baulin, W. Grünert, A. Y. Tsivadze e N. Kuzmina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 4823-4831.



Capítulo 4

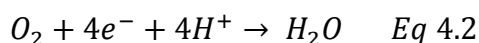
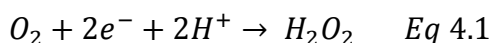
Atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigénio

4 Atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigénio

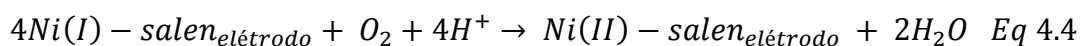
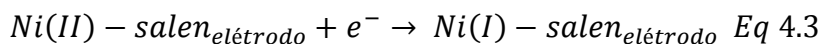
4.1. Ensaios preliminares da atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigénio

A atividade eletrocatalítica dos polímeros **Poli1** e **Poli5** foi estudada para a reação de redução de oxigénio. A platina continua a ser o material mais eficiente para esta reação, mas o seu elevado custo tem vindo a intensificar as investigações em busca de um material tão eficiente quanto este mas de custo mais reduzido.¹

A reação de redução de oxigénio tem diferentes mecanismos dependendo do eletrólito usado. Em solução aquosa, o mecanismo de redução pode seguir duas vias distintas, utilizando dois (Eq 4.1) ou quatro (Eq 4.2) eletrões. No primeiro caso, o produto da reação é o peróxido de hidrogénio e no segundo a água.



Neste trabalho não se investigou o mecanismo envolvido na redução do oxigénio com estes filmes poliméricos mas outros estudos estão publicados sustentando a reação que envolve quatro eletrões.²⁻⁵ Martin *et al.*⁶ propõem um mecanismo associado à redução de oxigénio na superfície de um eletrodo modificado com [Ni(salen)] baseado em dois processos de oxidação-redução. O primeiro processo consiste na redução do Ni(II) presente no polímero a Ni(I) (eq 4.3) e o segundo processo consiste na cedência de eletrões por parte do Ni(I) para a redução de oxigénio, voltando a oxidar-se a Ni(II) (eq 4.4).



Os ensaios de investigação das propriedades eletrocatalíticas dos polímeros foram realizados numa solução tampão de fosfato (PBS), 0,1 M (pH 7,0) a 50 mV s⁻¹. Martin *et al.*⁴ mostram que a reação de redução de oxigénio é influenciada pelo pH do meio, demonstrando os eletrodos melhor atividade eletrocatalítica em meios mais ácidos.

Na figura 4.1 encontram-se os voltamogramas cíclicos relativos ao estudo das propriedades catalíticas dos filmes formados na ausência e presença de oxigénio.

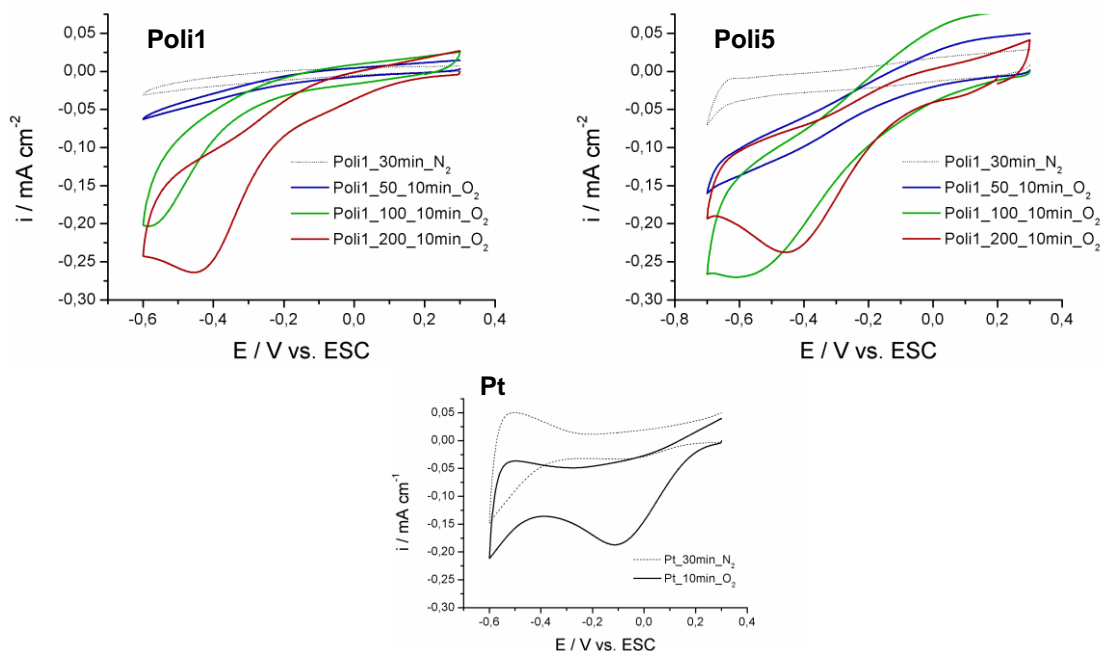


Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, dos filmes **Polyl1**, **Polyl5** (obtidos a diferentes velocidades 50, 100 e 200 mV s^{-1}) e **Pt**, em 0,1 M solução tampão de fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), pH 7,0, na presença (linhas sólidas) e na ausência (linha tracejada) de oxigénio.

É possível observar-se, para ambos os casos, que os polímeros formados a 50 mV s^{-1} não possuem resposta significativa para a reação de redução de oxigénio, ao contrário dos polímeros crescidos a 100 e 200 mV s^{-1} . A atividade catalítica dos filmes é bastante afetada pela velocidade de varrimento usada durante o processo de crescimento influenciando diretamente a morfologia dos filmes formados. Os polímeros obtidos a 200 mV s^{-1} demonstram melhor atividade catalítica devido, possivelmente, a uma maior área superficial associada a grãos mais pequenos facilitando o acesso aos centros ativos. Na tabela 4.1 encontram-se os valores de potenciais relativos aos picos de redução e ao início do processo para a platina e para os filmes poliméricos. Estes elétrodos mostram uma capacidade eletrocatalítica mais fraca do que a platina para a redução de oxigénio.

Tabela 4.1 – Valores de potenciais (V vs. ESC) retirados dos voltamogramas cíclicos na presença de oxigénio para os diferentes polímeros. 0,1 M solução tampão de fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), pH 7,0.

Eléttrodo	E_p^R	Início do processo
		V vs. ESC
Pt	-0,10	0,21
Poli1_50	-	-
Poli1_100	-	-0,28
Poli1_200	-0,41	-0,16
Poli5_50	-	-
Poli5_100	-0,58	-0,16
Poli5_200	-0,38	-0,08

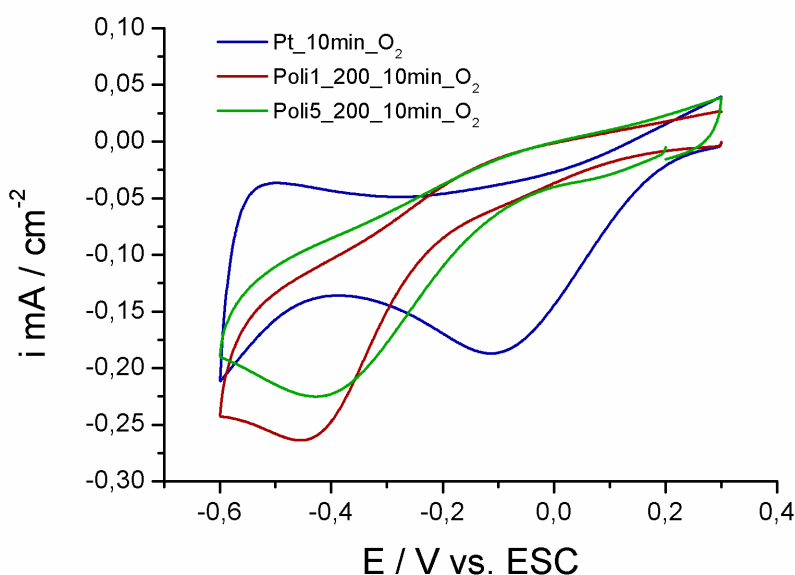


Figura 4.2 – Voltamogramas cíclicos, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, na presença de O_2 para o **Poli1_200**, **Poli5_200** e **Platina**, numa solução 0,1 M tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), pH = 7,0

O **Poli5_200** demonstra melhor atividade eletrocatalítica para a RRO do que o **Poli1_200** apesar da diferença ser apenas de algumas dezenas de mV ($\approx 30 \text{ mV}$). Para o primeiro, tanto o potencial de início da RRO, como o pico de redução de oxigénio apresentam valores mais positivos ($-0,08 \text{ V}$ e $-0,38 \text{ V}$, respetivamente, tabela 4.1) do que o último ($-0,16 \text{ V}$ e $-0,58 \text{ V}$, respetivamente, tabela 4.1). Este desempenho pode ser explicado pela maior atividade do centro metálico Cu face a esta reação ou, devido à morfologia adotada pelo filme, com melhor acesso aos centros ativos por parte do oxigénio ($R_q = 7,0 \text{ nm}$ para o **Poli5_200** e $R_q = 4,9 \text{ nm}$ para o **Poli1_200** numa janela de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$). Miomandre *et al.*⁵ prepararam um polímero em diferentes condições

experimentais a partir do complexo [FeCl(salen)] e testaram-no para a reação de redução de oxigénio nas mesmas condições utilizadas neste trabalho. Os resultados reportados para a reação de redução de oxigénio são semelhantes aos resultados obtidos neste trabalho. De salientar que apesar do potencial ser mais negativo para os elétrodos modificados estes estão associados a uma densidade de corrente de pico mais elevada do que o eletrodo de platina usado como material de referência.

4.2. Conclusões

Apenas foram realizados estudos preliminares da atividade eletrocatalítica dos polímeros formados a diferentes velocidades de varrimento (50, 100 e 200 mV s^{-1}), **Poli1** e **Poli5**. Os ensaios foram efetuados numa solução tampão de fosfato 0,1 M ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) correspondente a um pH neutro (7,0). Os polímeros com melhor desempenho eletrocatalítico para a reação de redução de oxigénio foram os polímeros obtidos a 200 mV s^{-1} podendo esta observação pode dever-se a uma maior área superficial (glóbulos mais pequenos) facilitando o acesso do oxigénio aos centros ativos. Dentro dos polímeros formados à velocidade de 200 mV s^{-1} , o **Poli5_200** é aquele que mostra um melhor desempenho para a redução de oxigénio. A diferença entre o potencial de pico associado à redução de O_2 para o **Poli1_200** (-0,38 V) e o **Poli5_200** (-0,41 V) não é muito significativa. O melhor desempenho do **Poli5_200** face ao **Poli1_200** pode estar associado ao diferente centro metálico usado e/ou à morfologia adotada por cada polímero.

Estudos utilizando meios ácidos e meios básicos de modo a detetar a influência do pH para a eletrocatalise poderão ser realizados futuramente. Polímeros contendo centros metálicos diferentes como cobalto, ferro ou manganês poderiam ser investigados de modo a comparar o desempenho com o dos polímeros formados com os centros metálicos níquel e cobre.

4.3. Referências

1. T. Abe e M. Kaneko, *Prog. Polym.Sci.*, 2003, **28**, 1441-1488.
2. L. S. S. Santos, R. Landers e Y. Gushikem, *Talanta*, 2011, **85**, 1213-1216.
3. J. Prakash e H. Joachin, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2289-2296.

4. C. S. Martin, T. R. L. Dadamos e M. F. S. Teixeira, *Sens. Actuators B*, 2012, **175**, 111-117.
5. F. Miomandre, P. Audebert, M. Maumy e L. Uhl, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **516**, 66-72.
6. C. S. Martin, T. R. L. Dadamos e M. F. S. Teixeira, *Sens. Actuators B*, 2012, **175**, 111-117.



Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras

5 Conclusões e perspectivas futuras

Dez complexos, dois mononucleares ($[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})(\text{NH}_2)_2]$ (**A**) e $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})(\text{NH}_2)_2]$ (**B**)) e oito binucleares (simétricos $[\text{Ni}_2(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**4**) e $[\text{Cu}_2(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**8**); assimétricos $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_{\text{OC}_{12}})]$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2})]$ (**3**), $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_{\text{OC}_{12}})]$ (**6**) e $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2})]$ (**7**)) contendo como centros metálicos Ni(II) e Cu(II) foram sintetizados e caracterizados, sendo seis desses complexos (**1-3** e **5-7**) novos. Desenvolveu-se uma via sintética nova em que os precursores **A** e **B** se obtêm sem isolar os intermediários (*one-pot*) num só passo sintético com rendimentos elevados. Os rendimentos para os complexos binucleares mostraram-se bastante satisfatórios.

Tentou-se eletropolimerizar, sem sucesso, os complexos simétricos **4** e **8** e concluiu-se a impossibilidade de preparar elétrodos modificados com complexos contendo substituintes em posições *para* ao átomo de oxigénio. Apenas os complexos **1** e **5** (Ni(II) e Cu(II), respetivamente) apresentaram condições experimentais para a sua eletropolimerização. Os elétrodos modificados preparados por eletropolimerização potenciodinâmica de **1** e **5** em platina num meio orgânico (diclorometano) foram caracterizados por uma combinação de técnicas eletroquímicas, microscópicas e espectroscópicas. Estudou-se o efeito das diferentes velocidades de varrimento usadas (50, 100 e 200 mV s⁻¹) nas propriedades eletroquímicas e morfológicas dos filmes **Poli1** e **Poli5**. Verificou-se que os filmes obtidos a uma velocidade de varrimento de 50 mV s⁻¹ são mais eletroativos devido à presença de mais material à superfície do eléctrodo. Comparativamente, o **Poli5** possui uma morfologia mais irregular (maior valor de R_q) do que o **Poli1**, sendo a presença do centro metálico Cu(II) provavelmente o responsável por este facto.

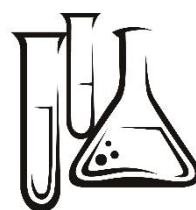
Recorreu-se à técnica de EQCM para estudar a polimerização e a conversão redox dos filmes preparados, **Poli1** e **Poli5**. Apenas foram discutidos os dados relativos aos polímeros **Poli1_200** e **Poli5_200**, pois assumiu-se que a equação de Sauerbrey pode ser aplicada nestes casos e existe maior material depositado no caso do polímero contendo níquel. O perfil não linear dos gráficos de variação de massa em função da carga consumida durante a eletropolimerização dos

polímeros **Poli1_50**, **Poli5_100** pode ser indicativo de outras interferências na frequência medida. Estas interferências podem estar associadas ao comportamento viscoelástico do polímero formado ou à formação de um filme cada vez menos regular (a carga de redução não compensa totalmente a de oxidação). Conclui-se também que existe alguma carga que é consumida para formar oligómeros que não ficaram à superfície do eletrodo, em ambos os casos.

Através da técnica de XPS concluiu-se que a composição dos filmes (**Poli1_100** e **Poli5_100**) era a esperada mas que o processo de eletropolimerização é, possivelmente, acompanhado pela perda de centros metálicos. Este processo é mais acentuado para o caso do polímero contendo Ni(II).

Investigaram-se, ainda, as propriedades eletrocatalíticas dos polímeros **Poli1_50/100/200** e **Poli5_50/100/200** para a reação de redução de oxigénio. Resposta significativa para esta reação foi dada pelos polímeros obtidos com uma velocidade de varrimento maior (200 mV s^{-1}), o que pode indicar que a morfologia do filme é a mais indicada para o acesso do oxigénio aos centros ativos presentes na matriz polimérica (maior área superficial). O **Poli5_200** mostra melhor atividade eletrocatalítica para a redução de oxigénio, apesar da diferença face ao **Poli1_200** ser apenas de algumas dezenas de mV. Esta observação poderá estar relacionada com a aptidão por parte do centro metálico para a redução de oxigénio e/ou a morfologia do filme facilitar o acesso do oxigénio aos centros ativos (maior porosidade e/ou maior área superficial).

Futuramente, complexos contendo outros substituintes na sua estrutura e/ou diferentes centros metálicos poderão ser eletropolimerizados de modo a comparar as respostas com as referidas neste trabalho. Seria também interessante preparar complexos mistos de cobre e níquel para verificar a influência da presença de subunidades de *salphen* magneticamente diferentes. Para avaliar pormenorizadamente o processo de compensação de carga destes filmes, sugere-se o uso da técnica de efeito de miragem (PBD, probe beam deflection) que permitirá obter informações adicionais sobre as espécies envolvidas nos processos. A atividade eletrocatalítica dos polímeros formados com este tipo de complexos em outras reações pode ser investigada para alargar o espectro de aplicações destes eletrodos modificados.



Capítulo 6

Parte Experimental

6 Parte Experimental

6.1. Detalhes experimentais gerais

6.1.1. Reagentes e solventes utilizados

Os solventes utilizados nos meios reacionais, EtOH, MeOH, DMF, CHCl₃, não necessitaram de qualquer tipo de purificação prévia, ao contrário do solvente utilizado para os ensaios eletroquímicos, CH₂Cl₂, que foi purificado por métodos correntes (destilado sob azoto com hidreto de cálcio e guardado sobre peneiros moleculares 4 Å).¹

Na síntese dos ligandos e complexos estudados foram utilizados os seguintes reagentes nas condições em que foram adquiridos: salicilaldeído (Aldrich, 98%), 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído (Aldrich, 99%), 3-alilsalicilaldeído (Aldrich, 97%), 4-hidroxisalicilaldeído (Aldrich, 98%), 3,3'-diaminobenzidina (Alfa Aesar, 99%), 1-bromododecano (Aldrich, 97%), sulfato de magnésio (MgSO₄, Panreac, 99%), hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃, M&B laboratory chemicals, 98%), hidrogenocarbonato de potássio (KHCO₃, Aldrich, 98%), hidrogenofosfato de sódio (Na₂HPO₄, Merck, 99%), dihidrogenofosfato de sódio monohidratado (NaH₂PO₄.H₂O, Merck, 99%), hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆, Fluka, puro ≥99%), acetato de níquel(II) tetra hidratado ([Ni(OAc)₂].4H₂O, Aldrich, 98%), acetato de cobre(II) monohidratado ([Cu(OAc)₂].H₂O, Aldrich, 98%).

6.1.2. Células e eletrodos

Nos ensaios de voltametria cíclica usou-se uma célula eletroquímica de teflon de um compartimento (figura 6.1). O eletrodo de trabalho consistiu num disco de platina ($A = 0,322 \text{ cm}^2$), o contra eletrodo numa chapa de platina ($A = 1 \text{ cm}^2$), sendo o eletrodo de referência o eletrodo saturado de calomelanos (ESC) (fig. 6.1). Antes de cada ensaio experimental o eletrodo foi polido mecanicamente com suspensões de alumina (Al₂O₃, Buehler) de granulometrias sucessivamente mais finas (1, 0,5 e 0,3 µm) e lavado com água abundantemente até à obtenção de uma superfície espelhada. Posteriormente, foi submetido a um polimento eletroquímico em 0,05 M de ácido sulfúrico até se obter a resposta eletroquímica típica da platina.²



Figura 6.1 – Célula eletroquímica de teflon e respetivos eléctrodos (trabalho, contra eléctrodo e referência)

Nos ensaios de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo a célula eletroquímica é constituída por um único compartimento. Trata-se de uma célula de teflon construída especificamente para a utilização dos eléctrodos de trabalho de cristal de quartzo. Os eléctrodos de trabalho são constituídos por um cristal de quartzo a 8 MHz, com uma camada de 1000 Å de platina sobre uma camada de 100 Å de titânio depositada por evaporação térmica do metal (fig. 6.2). Estes eléctrodos possuem uma área geométrica de 0,2 cm² e são limpos utilizando uma solução 3:1 H₂SO₄:H₂O₂ e posteriormente, por voltametria cíclica no intervalo de potencial -0,25 V a 1,40 V, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$, numa solução 0,05 M de H₂SO₄ até se obter a resposta típica da platina.²

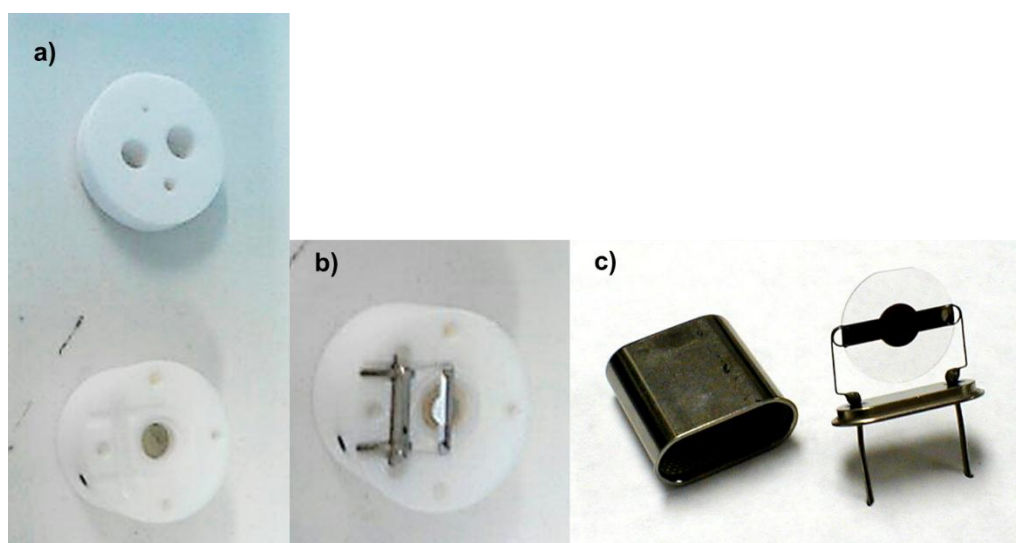


Figura 6.2 – (a) Célula eletroquímica de teflon apropriada para a EQCM, (b) eléctrodo de trabalho montado na célula e (c) eléctrodo de trabalho para a EQCM.

6.2. Técnicas e instrumentação

6.2.1. Detalhes gerais

Para a caracterização dos compostos sintetizados foram usadas as técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registados num espectrómetro Bruker Avance 400 com frequência de ^1H de 400 MHz e de ^{13}C de 100 MHz em DMSO- d_6 ou CDCl_3 . Para os espectros de infravermelho foi utilizado um espectrofotómetro Nicolet entre 400-4000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , em pastilha de brometo de potássio (KBr). A análise elementar (C, N e H) foi realizada na Universidade de Vigo pelo centro de análise elementar do C.A.C.T.I. utilizando um microanalisador elementar Fisons Carlo Erba EA1108.

Relativamente à eletropolimerização, comportamento de oxidação-redução dos polímeros e redução eletrocatalítica de oxigénio, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (CV) utilizando um analisador eletroquímico CHI 620A controlado por computador. O mesmo analisador é utilizado na microbalança de cristal de quartzo.

De modo a estudar a topografia dos polímeros recorreu-se à técnica de microscopia de força atómica (*atomic force microscopy*, AFM) utilizando um microscópio de força atómica MultiMode equipado com um controlador NanoScope IIIA apresentado na figura 6.3.



Figura 6.3 – Microscópio de força atómica MultiMode com um controlador NanoScope IIIA.

Para a obtenção dos espectros de HR-ESI/MS e ESI/MS utilizou-se um espectrómetro de massa ApexQe FTICR da Bruker Daltonics equipado com um combinado de Apollo II com uma fonte de íão eletrospray/MALDI e um magneto supercondutor blindado de 7T. Na descrição de cada espectro os dados obtidos são indicados pela ordem seguinte: razão massa carga, m/z , atribuição do valor observado a um fragmento da molécula; intensidade relativa. Os espectros de massa foram sempre obtidos em modo positivo.

Finalmente, para a caracterização estrutural dos diferentes polímeros foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoeletrão de raios-X (XPS) pela Professora Doutora Ana Rego, do departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico. As amostras foram analisadas num espectrómetro de fotoelectrão de raios-X (XPS) modelo XSAM800 (KRATOS) em modo de transmissão fixa (FAT), com uma energia de passagem de 10 eV e radiação não monocromatizada (riscas MgK_{α} com energia de 1253,6 eV). A potência de trabalho da fonte foi de 120 W. As análises foram feitas à temperatura ambiente em condições de ultra-alto-vácuo (UHV) situando-se a pressão na gama dos 10^{-7} Pa (os filmes) e 10^{-6} Pa (o pó). Os espectros detalhados de cada uma das regiões analisadas e os completos foram adquiridos com um passo de 0,1 eV usando uma Sun SPARC Station 4 com um programa Vision (Kratos). O ajuste das curvas componentes, perfis de pseudo-Voigt, foi feito por um método de mínimos quadrados não linear usando um programa “freeware” – o XPSPEAK41. Para a correcção da energia de ligação (E_L) por efeito da carga acumulada foi usada a energia de ligação do carbono a mais baixa energia, atribuído ao C 1s sp^2 . Para efeitos de cálculos quantitativos, os factores de sensibilidade usados foram: C 1s – 0.25; O 1s – 0.66; N 1s – 0.42; Ni $2p_{3/2}$ – 3.72; Cu $2p_{3/2}$ – 4.45; P 2p – 0.354.

6.2.2. Descrição das técnicas utilizadas

6.2.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (*nuclear magnetic resonance, NMR*) trata-se de uma técnica capaz de uma análise estrutural e conformacional completa. O RMN foi descoberto simultaneamente por dois

grupos independentes em 1946, e em 1952 o prêmio Nobel da Física foi entregue a Felix Bloch e Edward Purcell pelas suas descobertas nesta área.³

Os núcleos de elementos como o ^1H e o ^{13}C comportam-se como se fossem magnetos sobre um eixo. Quando um composto contendo estes núcleos é exposto a um campo magnético muito forte e é irradiado simultaneamente com radiação eletromagnética com uma frequência apropriada, os núcleos absorvem essa energia através dum processo chamado ressonância magnética.⁴

A maioria dos núcleos tem momento angular de spin e portanto, possui um número quântico de spin, I . ^1H possui um número quântico de spin de $\frac{1}{2}$ o que faz com que possa assumir dois estados de spin: $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Estes estados correspondem aos momentos magnéticos permitidos para este valor de I (os núcleos com $I=0$ não dão origem a espectros de RMN). O momento magnético é uma propriedade de alguns núcleos que é afetada quando exposta a um campo magnético. Sob a influência de um campo magnético externo (B_0), os momentos magnéticos dos núcleos orientam-se, e podem fazê-lo em duas posições: a favor ou contra o campo magnético aplicado. Para observar ressonância, o núcleo deve ser irradiado com radiação eletromagnética e a frequência dessa radiação deve corresponder à frequência de precessão do núcleo. A energia dessa radiação é então absorvida pelo núcleo no estado de spin com energia mais baixa (a favor da orientação do campo magnético) passando para o estado de spin com energia mais alta (contra a orientação do campo magnético). A diferença de energia entre os dois estados de spin é proporcional à força do campo magnético, ou seja, quanto maior a força do campo magnético aplicado maior é a diferença entre esses dois estados e mais forte é o sinal.^{3, 4}

Para que exista um sinal de RMN as populações de equilíbrio têm de ser perturbadas, e o sistema tem de absorver energia. Na figura 6.4 Está esquematizada a origem de um sinal em RMN.⁴

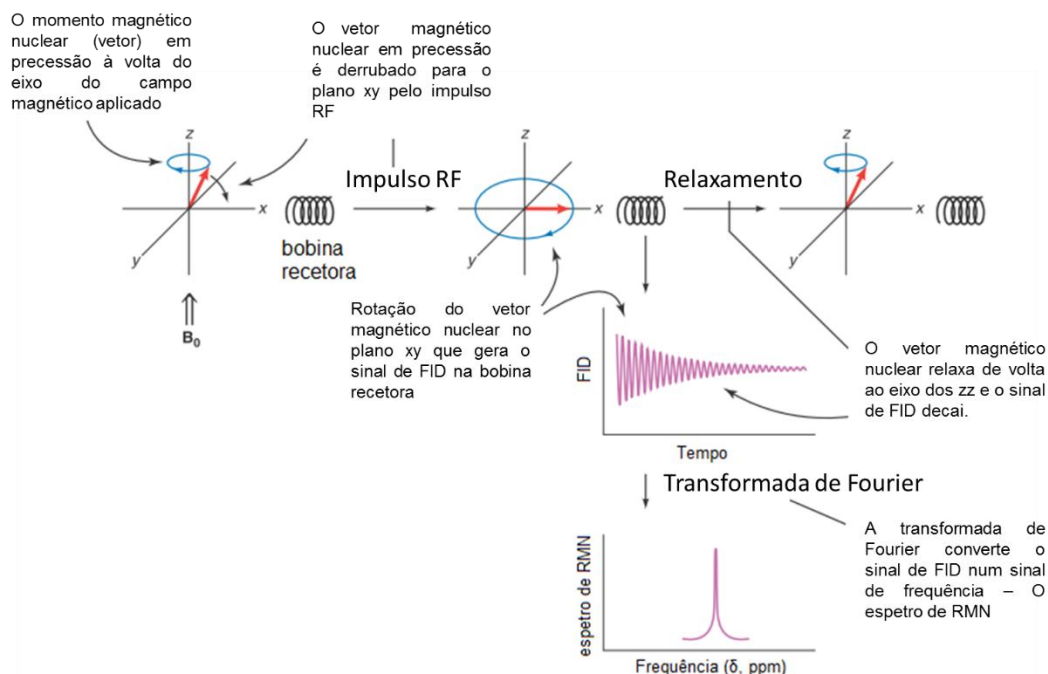


Figura 6.4 – Origem de um sinal em espectroscopia de RMN.⁴

A frequência de precessão de cada núcleo está diretamente relacionada com o desvio químico (δ , ppm, eixo dos xx num espectro de RMN). O desvio químico depende do ambiente magnético local do núcleo que está a produzir o sinal. Assim, cada sinal com um determinado desvio químico dá informação sobre o ambiente estrutural desse núcleo. Protões com vizinhanças diferentes dão origem a sinais diferentes. O número de sinais num espectro de RMN dá o número de grupos de protões não equivalente num composto. Cada sinal pode também ter associada uma multiplicidade diferente, essa multiplicidade deve-se ao número de grupos de protões vizinhos diferentes. Se um grupo de protões têm dois grupos de protões em posição vicinal diferentes, a multiplicidade desse sinal será um tripleto ($n + 1$, onde n se trata do número de grupos de protões não equivalentes).^{3, 4}

6.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho

Tal como todos os tipos de espectroscopia, a espectroscopia de infravermelho depende da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação infravermelha induz transições nos estados vibracionais e rotacionais associados ao estado fundamental da molécula. A excitação da molécula de um nível vibracional para outros ocorre devido à absorção de radiação IV de

determinada energia. Os modos vibracionais ativos em espectroscopia de IV requerem que o momento dipolar sofra alterações ao passar do estado fundamental ao estado excitado.⁴

Esta técnica é muito usada para a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. Com exceção de algumas moléculas mononucleares (O_2 , N_2 e Cl_2) todas as espécies moleculares são activas espectroscopia de IV. A espectroscopia de infravermelho tornou-se uma ferramenta de rotina para a detecção e identificação de grupos funcionais numa molécula.⁵

Visto que os átomos têm arranjos específicos nos vários grupos funcionais, a absorção da radiação IV ocorre a frequências específicas conforme os grupos funcionais presentes na molécula. A posição da banda (ou pico) num espectro de IV têm um número de onda (cm^{-1}) associado (número de onda é o inverso do comprimento de onda).

Um espectrofotómetro de infravermelho funciona fazendo passar radiação IV através de uma amostra e comparando a radiação transmitida através dessa amostra com a transmitida na ausência de amostra.⁴

6.2.2.3. Análise elementar

A análise elementar (*elemental analysis*, *EA*) é de uma técnica para a determinação quantitativa de elementos num determinado composto. Podem-se usar técnicas diversas de acordo com os elementos a determinar. Os elementos analisados mais vulgarmente, em particular neste trabalho, são o hidrogénio, carbono e azoto. Depois da pirólise do composto, os gases produzidos são analisados e pode calcular-se a composição em massa (%) desses elementos no composto total.

6.2.2.4. Espetrometria de massa

A espetrometria de massa (*mass spectrometry*, *MS*) é uma das técnicas mais usadas em química orgânica e analítica com a capacidade de oferecer informação acerca da composição elementar de amostras, de estruturas de moléculas orgânicas e inorgânicas, da análise quantitativa e qualitativa da composição de misturas complexas, da estrutura e composição de superfícies sólidas e das proporções isotópicas dos átomos.⁶

O espectrômetro de massa é um aparelho construído para vaporizar os compostos em análise, produzir íons na fase gasosa e separá-los de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) para dar origem a um espectro de massa. Um espectro de massa consiste num espectro de intensidade relativa vs. m/z . O espectrômetro de massa é constituído por um sistema de introdução da amostra, fonte de íons (câmara de ionização), analisador(es) (separação de íons), detetor de íons e um sistema de dados.⁷

Existem três fases fundamentais no espectrômetro de massa: a ionização (técnicas usadas na fonte), separação dos íons (analisadores de massa) e a detecção dos íons (feita pelos multiplicadores de eletrões). As técnicas de ionização usadas são: eletroionização (EI), ionização química (CI), ionização secundária (SI), bombardeamento por átomos rápidos (FAB), ionização por desadsorção laser assistida por matriz (MALDI) e ionização por eletropulverização (ESI). Os espectrômetros de massa são classificados consoante os analisadores que os constituem. Existem quatro tipos de analisadores de massa: analisadores magnéticos, quadropólos, de tempo de voo (TOF) e de ressonância iónica ciclotrónica com transformada de Fourier (FT-ICR).⁷ Neste trabalho foi utilizado o FT-ICR.

6.2.2.5. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (*cyclic voltammetry, CV*) é a técnica eletroanalítica mais versátil para o estudo de espécies eletroativas sendo, normalmente, a primeira experiência realizada para o estudo eletroquímico de um composto ou de uma superfície de um eletrodo.

A voltametria consiste em ciclos de potencial num eletrodo, imerso numa solução sem agitação, e na medição da corrente resultante. Na solução existe uma espécie não reativa, o eletrólito suporte, que garante a diminuição da contribuição da migração para o transporte de massa das espécies eletroativas. Existem três eletrodos em solução: o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência. O potencial do eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo e é referido comparativamente ao potencial de um eletrodo de referência (ex.: eletrodo saturado de calomelanos). Para além destes dois eletrodos existe

o contra-elétrodo que previne a passagem de altas correntes através do eletrodo de referência, que podiam alterar o seu potencial.^{5, 8}

Quando se aplica esta técnica faz-se um varrimento cíclico entre dois valores de potencial, aumentando-o linearmente ao longo do tempo, tanto numa direção como na direção oposta, e mede-se a corrente. Se o varrimento começar para um potencial negativo, os picos de corrente corresponderão à redução da forma oxidada presente. À medida que o potencial se torna mais negativo, a concentração da espécie oxidada presente no início da experiência diminui, dando lugar à sua forma reduzida. Quando o sentido do potencial aplicado é revertido, e os produtos formados na primeira reação de redução são reoxidados. A voltametria cíclica permite determinar o potencial de oxidação-redução de um composto.²

6.2.2.6. Microbalança de cristal de quartzo

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (*electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM*) trata-se de uma técnica extremamente sensível, mas pouco seletiva, capaz de medir alterações de massa na escala do nanograma. Esta técnica consiste num oscilador de quartzo que foi adaptado para ser usado em solução.⁹

A microbalança é baseada nas propriedades piezoelétricas do quartzo que, como material piezoelétrico, deforma-se levemente na presença de um campo elétrico. O material de quartzo está entre dois eletrodos que servem para induzir um campo elétrico oscilante perpendicular à superfície do material. O campo elétrico oscilante produz uma oscilação mecânica no centro do material de quartzo. No cristal pode ser depositada uma cama de platina ou ouro sobre uma camada de titânio, por evaporação térmica deste metal dando origem a um eletrodo de trabalho (fig. 6.2).¹⁰

Os princípios fundamentais que interferem com a frequência de oscilação dos cristais são as propriedades do filme, como o tipo de espécie adsorvida, a espessura, a ligação à superfície e a rugosidade, e as propriedades do eletrólito como a viscosidade e densidade.¹¹

Para a maioria dos casos, as alterações interfaciais de massa estão relacionadas com a frequência de oscilação do cristal através da equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m n f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad Eq. 6.1.$$

Nesta equação, Δf é a variação da frequência de oscilação do cristal (Hz), Δm é a variação da massa interfacial (g), n é o número harmónico, f_0 é a frequência de oscilação fundamental da microbalança (Hz), A é a área ativa do eléctrodo (cm²), μ_q é o módulo de deformação do quartzo (g cm⁻¹ s⁻²) e ρ_q é a densidade do quartzo (g cm⁻³). Assim, se a frequência diminui a massa aumenta.¹⁰

A equação de Sauerbrey é uma boa aproximação para variadas situações. Contudo, existem limitações ao seu uso e uma restrição implícita é que a massa adicionada ou perdida no oscilador não pode sofrer nenhuma deformação durante a oscilação o que se aplica a filmes finos e rígidos.¹⁰

Esta técnica permite o estudo de crescimento de filmes finos sobre a superfície de um eléctrodo (massa depositada, número de eletrões transferidos durante o crescimento, mecanismos, etc), caracterização do comportamento redox de filmes, entre outros.¹²⁻¹⁴ Permite também estudos acerca de outros processos que ocorrem na interface, como por exemplo adsorção, ligação covalente, imobilização de biomoléculas, eletrodeposição de metais, etc.¹⁵⁻¹⁸

6.2.2.7. Microscopia de força atómica

A microscopia de força atómica (*atomic force microscopy, AFM*) constitui uma das técnicas de microscopia de varrimento de sonda (*scanning probe microscopy, SPM*) e permite a obtenção de imagens da superfície de amostras à escala atómica. Na SPM uma sonda pontiaguda movimenta-se ao longo da superfície da amostra através de tradutores piezoelétricos, à medida que um sinal é recolhido pela sonda por cada ponto da imagem. Ao utilizar-se o sinal local monitorizando a distância da sonda à superfície é possível obter informação topográfica. Altura constante e sinal constante são os dois modos distintos de operação da SPM. No modo de altura constante a distância da sonda à superfície mantém-se constante e de acordo com a topografia da amostra o sinal da sonda vai variando. No modo sinal constante, o sinal da sonda é mantido constante

enquanto que a sonda ajusta a sua posição face à superfície, aplicando um potencial apropriado para as variações de posição.¹⁹

Na AFM a variação do sinal recolhido está relacionada com pequenas variações entre as forças estabelecidas entre a ponta/sonda e a superfície em estudo. Quando a ponta está próxima de uma superfície surgem forças entre ambas que dão origem a deflexões na ponta, forças essas que são detetadas por técnicas óticas (fig. 6.5).

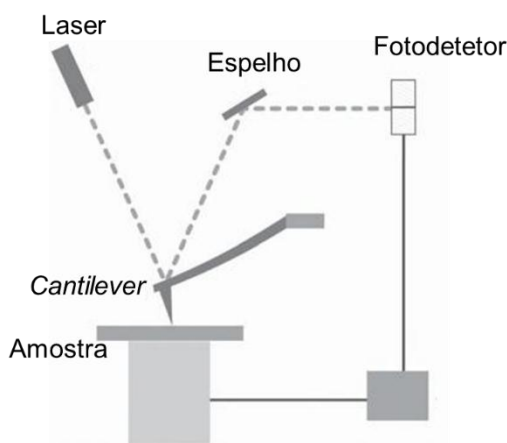


Figura 6.5 – Diagrama esquemático de um AFM.²⁰

Na área de contato da ponta e da amostra a repulsão ocorre devido à sobreposição de nuvens eletrônicas e tendo em conta que se tratam de forças de curto alcance são utilizadas para traçar o perfil topográfico da superfície em estudo. Para além destas forças de curto alcance, temos também as de longo alcance, como por exemplo, forças elétricas, magnéticas e de van der Waals.¹⁹

A deflexão do *cantilever* devida à topografia da superfície é monitorizada usando um feixe de laser que vai alterando a sua posição no fotodetetor. Tendo em conta que nenhuma corrente é aplicada entre a amostra e a sonda, esta técnica pode também ser aplicada a superfícies não condutoras.²¹

O AFM pode ter três modos de operação distintos: modo contato, modo não-contato e o modo contato intermitente (*tapping*). Estes modos de operação dependem das forças estabelecidas entre a superfície da amostra e a ponta (fig.6.6). No modo contato a ponta está em contato com a amostra e as forças existentes são as forças repulsivas. Este modo de operação permite a obtenção de imagens com elevada resolução atômica devido ao uso de forças de curto alcance confinadas a áreas extremamente pequenas. Este modo não é o mais indicado para o estudo de superfícies macias e facilmente deformáveis (ex.:

polímeros condutores). O modo de operação não-contato consiste numa análise onde a ponta não entra em contato com a superfície em estudo. Como a distância da ponta à superfície é mais elevada as forças envolvidas são as atrativas de longo alcance como as de van der Waals. Por fim, o modo intermitente é um modo intermédio relativamente aos anteriores. O *cantilever* oscila tocando na superfície apenas no final de cada ciclo de oscilação. Com este modo existe um menor risco de danificação da amostra que no modo contato e melhor resolução das imagens que no modo não-contato, sendo útil para o estudo de polímeros condutores.²⁰ O modo intermitente permite obter uma imagem de fase que nos dá informação sobre a existência de diferentes regiões da superfície em estudo com propriedades diferentes.

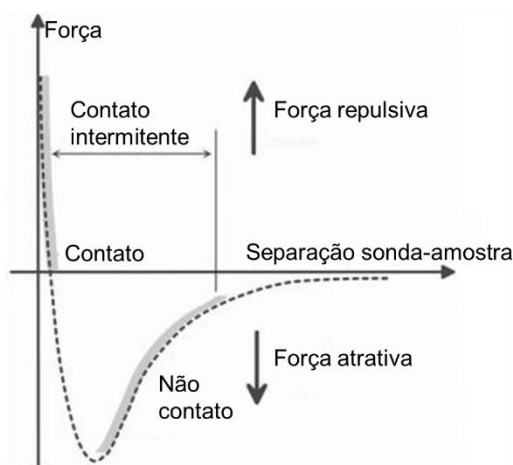


Figura 6.6 – Gráfico ideal de forças entre a amostra e a ponta, modos de operação do AFM.²⁰

Para além de imagens topográficas, o AFM permite estimar a rugosidade da superfície a partir dessas imagens. A rugosidade rms (R_q , *root-mean-square roughness*) é função dos desvios em altura relativamente ao nível médio da superfície e é obtido pela seguinte equação²²:

$$R_q(rms) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2} \quad Eq. 6.2.$$

sendo N o número de pontos analisados e Z_i a distância do ponto i ao nível médio superficial.

6.2.2.8. Espectroscopia de fotoeletrão de raios-X

A espectroscopia de fotoeletrão de raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) estuda a energia de distribuição dos elétrons emitidos de compostos irradiados com raios-X.²³ A conservação de energia para o processo de fotoemissão pode ser expressa pela equação 6.3

$$E_{h\nu} = E_k + E_\phi + E_B(i) \quad \text{Eq. 6.3.}$$

onde $E_{h\nu}$ é a energia dos raios-X, E_k a energia cinética dos fotoelétrons, E_ϕ uma pequena correção para os efeitos sólidos e $E_B(i)$ é a energia de ligação do eletrão no nível de onde é ejetado. Um analisador da energia dos elétrons é usado para fazer um varrimento de diferentes energias cinéticas e registar os valores de E_k , dando origem a um espectro de intensidade em função da energia cinética (eV). As energias de ligação ($E_B(i)$) podem ser determinadas utilizando a equação 6.3.²³

A popularidade desta técnica deve-se à sua capacidade de:

(1) identificar e quantificar a composição elementar de qualquer superfície sólida com espessura de 10 nm ou menos, sendo possível detetar todos os elementos de Li até U (o elemento em estudo deve existir numa percentagem atómica > 0,05);

(2) revelar a vizinhança química desse elemento;

(3) obter estas informações (1 e 2) através de uma preparação simples com pouca amostra.²⁴

No XPS, a energia dos fotões incidentes é tão elevada que os elétrons são ejetados, com uma determinada energia cinética, das camadas mais internas dos átomos. Nesta espectroscopia determinam-se as energias cinéticas correspondentes aos elétrons ejetados. Como primeira aproximação, a ionização de electrões das camadas mais interiores dos átomos é insensível às ligações que estes estabelecem, pois são electrões do cerne, muito internos e não envolvidos na formação de ligações. Assim a energia de ionização de electrões das camadas mais interiores é característica do átomo individual. Consequentemente, o XPS apresenta sinais característicos dos elementos presentes na superfície. Na figura 6.7 estão as energias de ionização da camada K dos elementos da segunda linha da tabela periódica. A deteção destes valores

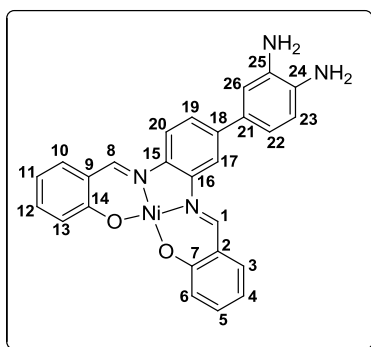
(e dos valores correspondentes à ejeção de outras camadas interiores) indicam a presença destes elementos na superfície da amostra em estudo.^{21, 23}

Li	Be	B	C	N	O	F
50	110	190	280	400	530	690 eV

Figura 6.7 – Energias de ionização da camada K dos elementos da segunda linha da tabela periódica.²¹

6.3. Síntese e caracterização dos compostos

6.3.1. Síntese do complexo $[\text{NiL}_\text{H}(\text{NH}_2)_2]$ (A).



Uma mistura de hidrogenocarbonato de potássio (0,200 g, 1 mmol) e salicilaldeído (0,106 mL, 1 mmol) em etanol (8 mL) foi deixada durante 15 minutos sob agitação à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se uma solução de acetato de níquel(II) (0,144g, 0,5 mmol) em etanol (8 mL) e deixou-se, novamente, sob agitação

durante 30 minutos. Por fim, adicionou-se gota a gota, uma solução quente de 3,3'-diaminobenzidina (0,107 g, 0,5 mmol) em etanol (13 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante a noite. O sólido foi filtrado e lavado a frio com etanol e éter dietílico para dar o produto pretendido um sólido castanho escuro (94%).

IV (KBr, ν/cm^{-1}): 3378 e 3272 (mf, ν_{NH_2}), 3007 e 3070 (mf, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 1606 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1617 e 1523 (m, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$); 757 (m, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **^1H RMN** (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298K) δ/ppm : 9,01 (s, 1H, H_1), 8,81 (s, 1H, H_8), 8,22 (s, 1H, H_{17}), 8,10 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, H_{20}), 7,67 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H_3), 7,59 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H_{10}), 7,46 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, H_{19}), 7,32 (t, $J = 7,81$ Hz, 1H, H_5), 7,30 (t, $J = 7,91$ Hz, 1H, H_{12}), 6,98 (s, 1H, H_{26}), 6,94 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H_{22}), 6,90-6,87 (m, 2H, H_6 e H_{13}), 6,68 (t, $J = 7,81$ Hz, 1H, H_4), 6,66 (t, $J = 7,91$ Hz, 1H, H_{11}), 6,62 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H_{23}), 4,75 (s, 2H, NH_2), 4,56 (s, 2H, NH_2). **^{13}C RMN** (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298K) δ/ppm : 165,2 (C_7), 164,9 (C_{14}), 156,5 (C_1), 155,4 (C_8), 142,8 (C_{16}), 141,2 (C_{18}), 140,2 (C_{15}), 135,1 e 134,9 (C_5 , C_{12}), 134,2 (C_3), 134,0 (C_{10}), 127,3 (C_{21}), 124,8 (C_{19}), 120,4 (C_2), 120,3 (C_9), 120,2 e 120,1 (C_6 , C_{13}), 116,5 (C_{22}), 116,0 (C_{20}), 115,2 (C_4 , C_{11}), 114,4 (C_{23}), 112,7 (C_{26}), 112,2 (C_{17}). Nota: C_{24} e C_{25} não estão presentes no espectro de carbono. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NiO}_4$ (511,18): exp. C 61,97 H 4,18 N 11,20 calc. C 61,91 H 5,20 N 10,31

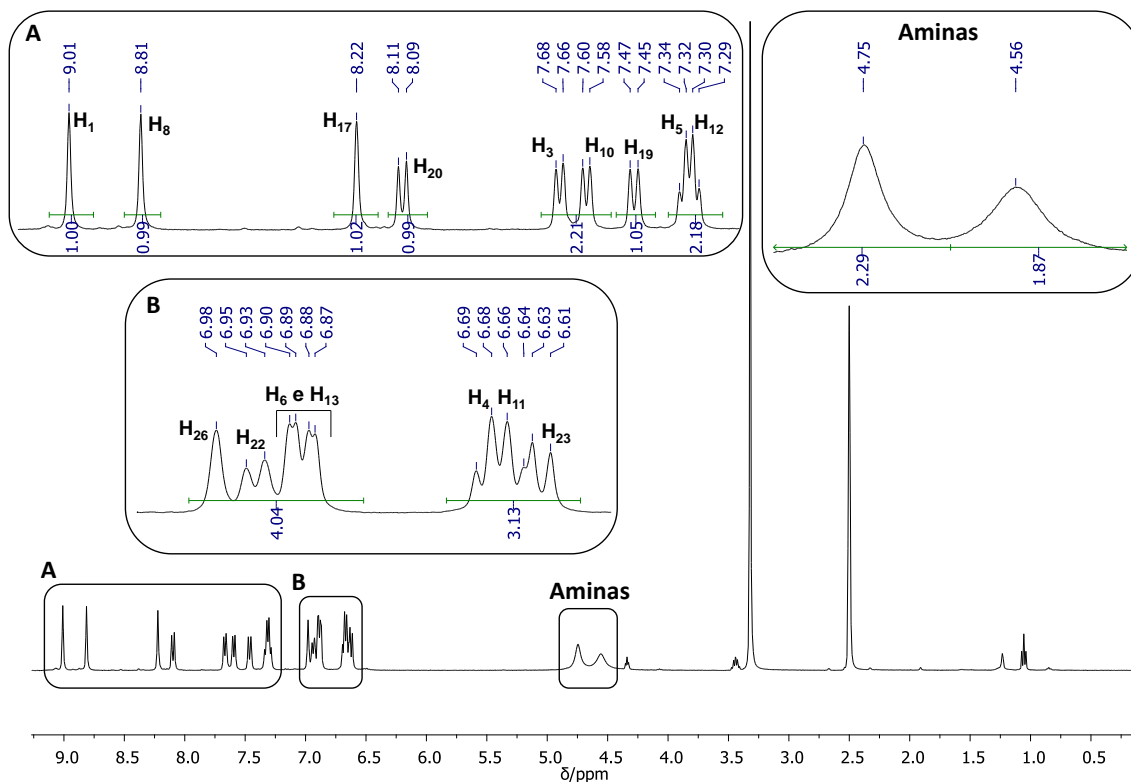


Figura 6.6 – Espetro de ^1H NMR (DMSO- d_6) do composto $[\text{NiLH}(\text{NH}_2)_2]$ (A)

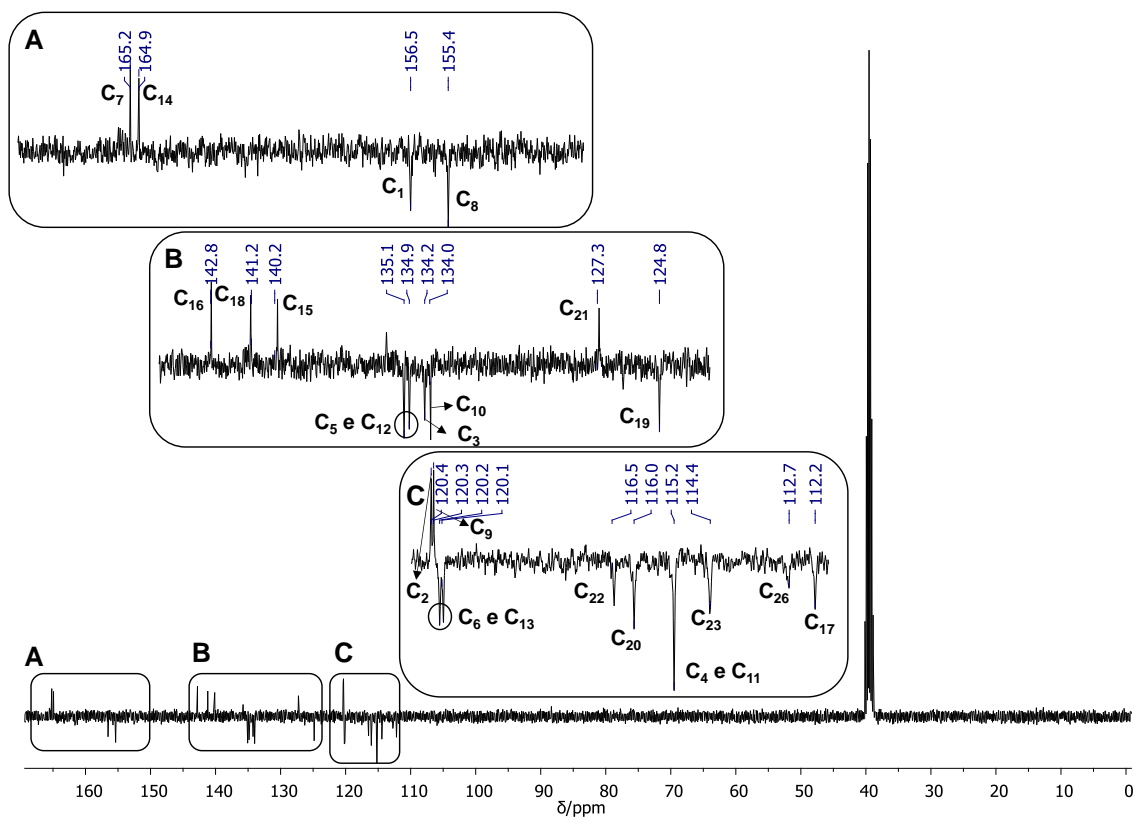
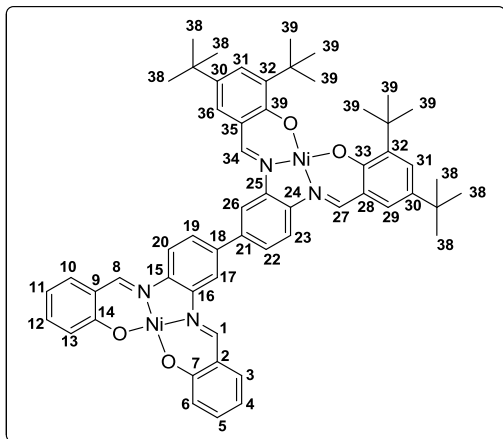


Figura 6.7 – Espetro de ^{13}C NMR (DMSO- d_6) do composto $[\text{NiLH}(\text{NH}_2)_2]$ (A)

6.3.2. Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)



A uma solução de 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído (0,117 g, 0,5 mmol) em etanol (5 mL) foi adicionada gota a gota uma solução de acetato de níquel(II) (0,071 g, 0,25 mmol) também em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota uma solução quente do composto **A** (0,120 g, 0,25

mmol) em DMF (10 mL) à mistura anterior. Por fim, depois da adição de três gotas de ácido fosfórico, a mistura foi deixada a cerca de 120 °C durante dois dias. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado com diclorometano para obtenção do produto na forma de filtrante. O filtrante é evaporado por pressão reduzida, lavado com *n*-hexano, redissolvido em diclorometano, filtrado e evaporado novamente para dar um sólido castanho avermelhado (58%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3051 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2950, 2903, 2885 (m, ν_{CH_3} e CH); 1610 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1584 e 1545 (F, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$); 1358 (m, δ_{CH_3}); 753 (f, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **¹H RMN** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm: 9,09 (s, 1H, H₁), 9,00 (s, 1H, H₃₄), 8,93 (s, 1H, H₈), 8,85 (s, 1H, H₂₇), 8,54 (s, 1H, H₂₆), 8,50 (s, 1H, H₁₇), 8,27 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, H₂₃), 8,24 (d, $J = 8,6$, 1H, H₂₀), 7,86 (d, $J = 8,6$, 1H, H₁₉), 7,81 (d, $J = 9,0$, 1H, H₂₂), 7,66-7,63 (m, 2H, H₃, H₁₀), 7,49 (s, 1H, H₃₆), 7,47 (s, 1H, H₂₉), 7,36 (s, 2H, H₃₁), 7,35-7,31 (m, 2H, H₅, H₁₂), 6,93-6,90 (m, 2H, H₆, H₁₃), 6,71-6,67 (m, 2H, H₄, H₁₁), 1,42 (s, 18H, H₃₉), 1,30 (s, 18H, H₃₈). **¹³C RMN** (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K) δ /ppm: 165,3, 165,2 (C₇, C₁₄), 163,3, 163,2 (C₃₃, C₃₇), 156,9 (C₃₄), 156,7 (C₁), 156,4 (C₂₇), 156,1 (C₈), 142,9 (C₂₅), 142,7 (C₁₆), 142,2 (C₂₄), 141,9 (C₁₅), 138,1 (C₁₈), 137,3 (C₂₁), 135,2, 135,1 (C₅, C₁₂), 134,2 (C₃, C₁₀), 129,7 (C₃₁), 127,6 (C₂₉, C₃₆), 126,3 (C₁₉), 125,7 (C₂₂), 120,3 (C₆, C₁₃), 120,3 (C₂, C₉), 119,8, 119,7 (C₃₅, C₂₈), 116,2 (C₂₃), 115,9 (C₂₀), 115,3 (C₄, C₁₁), 114,0 (C₁₇), 113,8 (C₂₆), 35,4 (C₃₂), 33,7 (C₃₀), 31,1 (C₃₈), 29,6 (C₃₉). **Análise elementar (%)**: C₅₆H₅₈N₄Ni₂O₄·0,7H₂O·0,25C₃H₇NO (999,36): exp. C 68,32 H 6,33 N 5,82 calc. C 68,20 H 6,17 N 5,96.

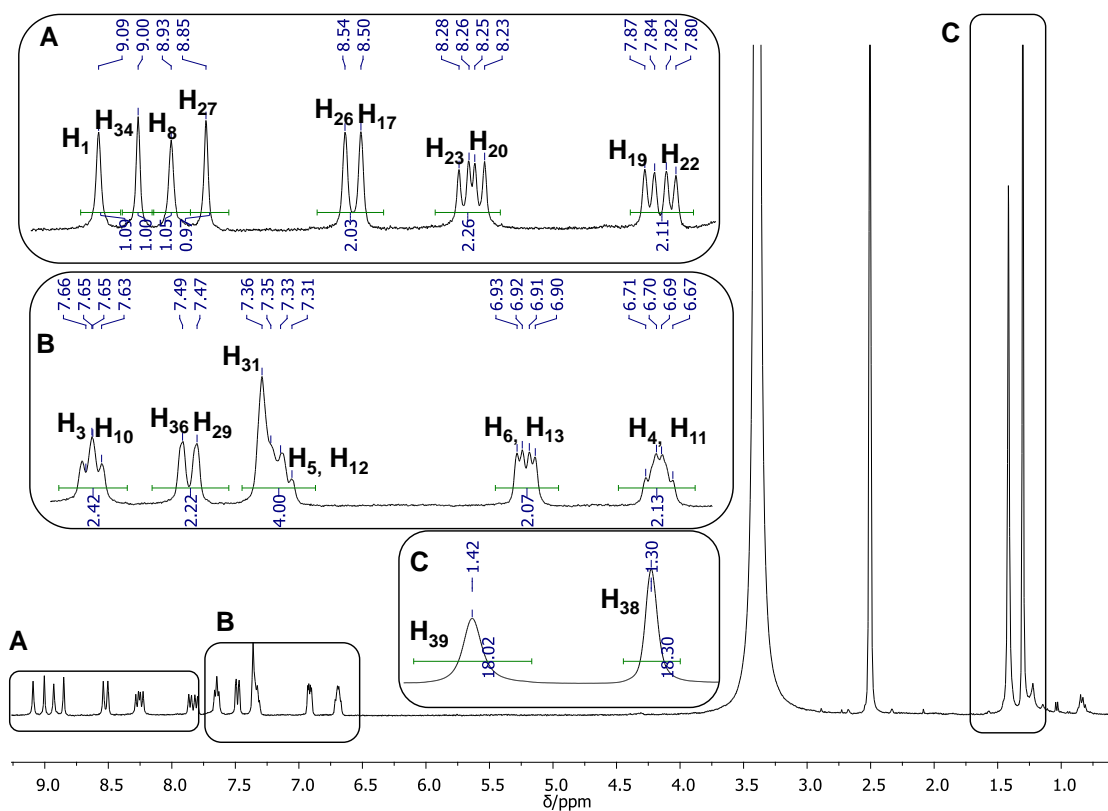


Figura 6.8 – Espectro de ^1H NMR (DMSO- d_6) do composto $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)

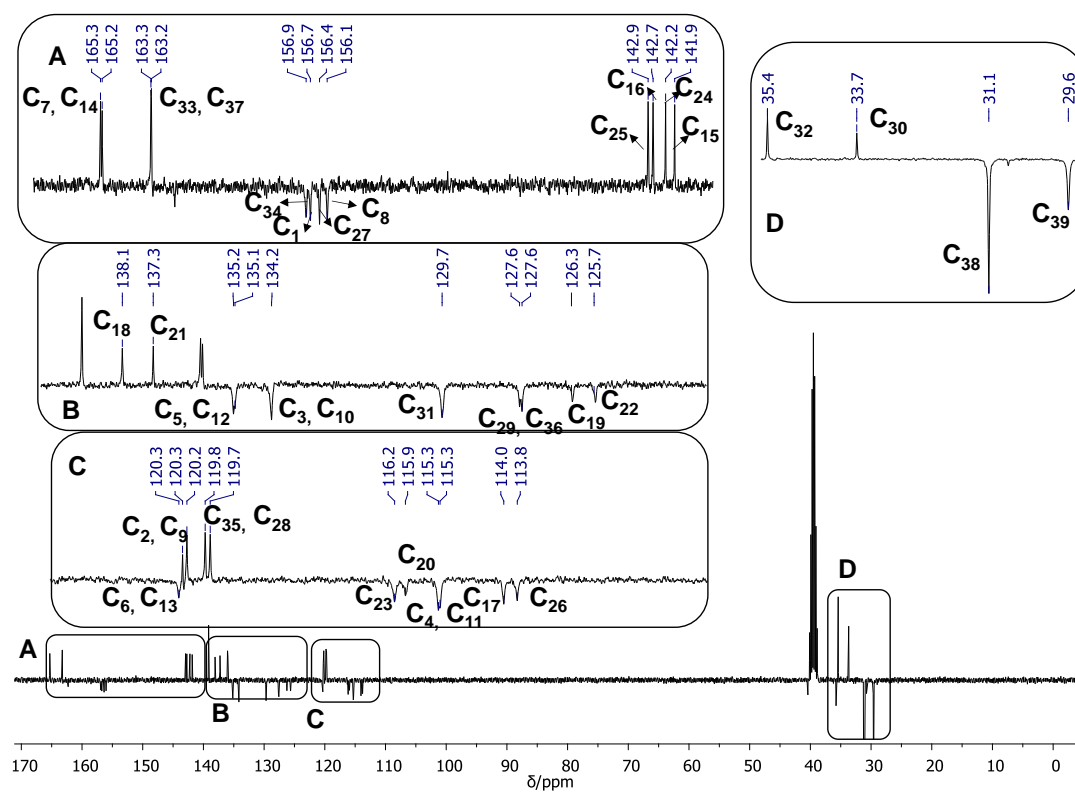
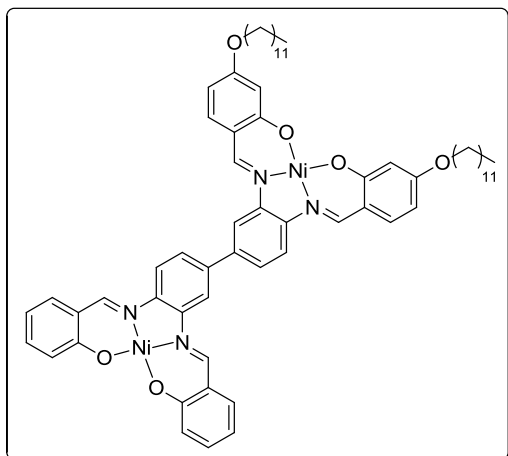


Figura 6.9 - Espectro de ^{13}C NMR (DMSO- d_6) do composto $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (1)

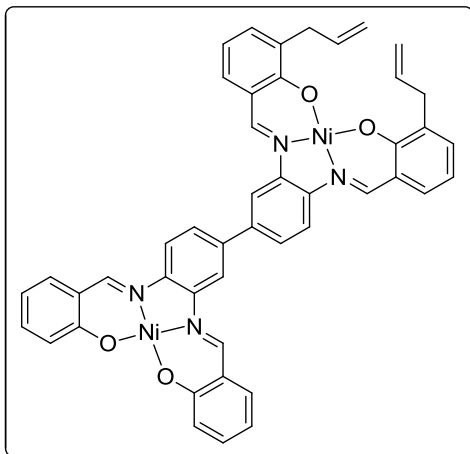
6.3.3. Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_{\text{OC}_{12}})]$ (2)



A uma solução de 4-(n-hexadeciloxi)-salicilaldeído²⁵ (0,153 g, 0,5 mmol) em clorofórmio (5 mL) foi adicionada gota a gota uma solução de acetato de níquel(II) (0,071 g, 0,25 mmol) em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota uma solução quente do composto **A** (0,120 g, 0,25 mmol) em

DMF (10 mL) à mistura anterior. Por fim, depois da adição de três gotas de ácido fosfórico, a mistura foi deixada a cerca de 120 °C durante dois dias. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado com diclorometano para obtenção do produto na forma de filtrante. O filtrante é evaporado por pressão reduzida, lavado com n-hexano, redissolvido em diclorometano, filtrado e evaporado novamente para dar um sólido vermelho escuro (40%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3056 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2922, 2851 (m, ν_{CH_3} e CH); 1612 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1583 e 1514 (m, $\nu_{\text{C=Carom}}$); 1371 (m, δ_{CH_3}); 798 (f, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **HR-MS (ESI)**: Calc. para $\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 1111,4388$, exp $m/z = 1111,4428$. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_6 \cdot 0,35\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (1175,30): exp. C 66,30 H 6,81 N 5,22 calc. C 66,47 H 6,98 N 5,18.

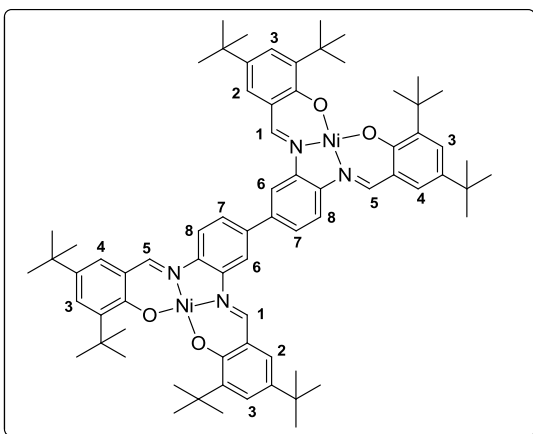
6.3.4. Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})\text{Ni}(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2})]$ (3)



A uma solução de 3-alilsalicilaldeído (76 μL , 0,5 mmol) em etanol (5 mL) foi adicionada gota a gota uma solução de acetato de níquel(II) (0,071 g, 0,25 mmol) em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota uma solução quente do composto **A** (0,120 g, 0,25 mmol) em

DMF (10 mL) à mistura anterior. Por fim, depois da adição de três gotas de ácido fosfórico, a mistura foi deixada a cerca de 120 °C durante dois dias. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado com etanol e éter para dar o produto, um sólido vermelho vivo (76%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3053 (f, $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$); 3013, 2971 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2891 (f, ν_{CH}); 1664 (m, $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$); 1607 (F, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1586 e 1525 (F, $\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}}$); 750 (m, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **HR-MS (ESI)**: Calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 823,1360$, exp $m/z = 823,1387$. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot 1,67\text{H}_2\text{O} \cdot 0,18\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (867,42): exp. C 64,07 H 4,11 N 7,12 calc. C 64,44 H 4,49 N 6,75.

6.3.5. Síntese do complexo $[\text{Ni}_2(\text{L}_{\text{C}(\text{CH}_3)_3})_2]$ (4)



Uma mistura de 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (0,234 g, 1 mmol) e 3,3'-diaminobenzidina (0,021 g, 0,1 mmol) em 13 mL de etanol foi deixada a refluxo durante 5h. Ao fim dessas 5h, quando a mistura encontrava-se cor de laranja, adicionou-se gota a gota uma solução de acetato de níquel(II) (0,057

g, 0,2 mmol) em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante uma noite e filtrada no dia seguinte, sendo o sólido lavado com hexano e de seguida dissolvido em clorofórmio e filtrado para dar o produto puro, um sólido vermelho escuro (90%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3003 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2954, 2905, 2868 (F, ν_{CH_3} e CH); 1617 (F, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1581 e 1524 (F, $\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}}$); 1385 (m, δ_{CH_3}); 787 (m, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **^1H**

RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 8,89, 8,76 (s,4H, H₁, H₅), 8,51 (s,2H, H₆), 8,18, 7,76 (d,4H, H₇, H₈), 7,48-7,40 (m, 8H, H₂, H₃, H₄), 1,50, 1,33 (s,18H, grupos *terc*-butilo). **Análise elementar (%)**: C₇₂H₉₀N₄Ni₂O₄·0,97C₂H₆O (1237,58): exp. C 71,41 H 7,71 N 4,88 calc. C 71,76 H 7,80 N 4,53.

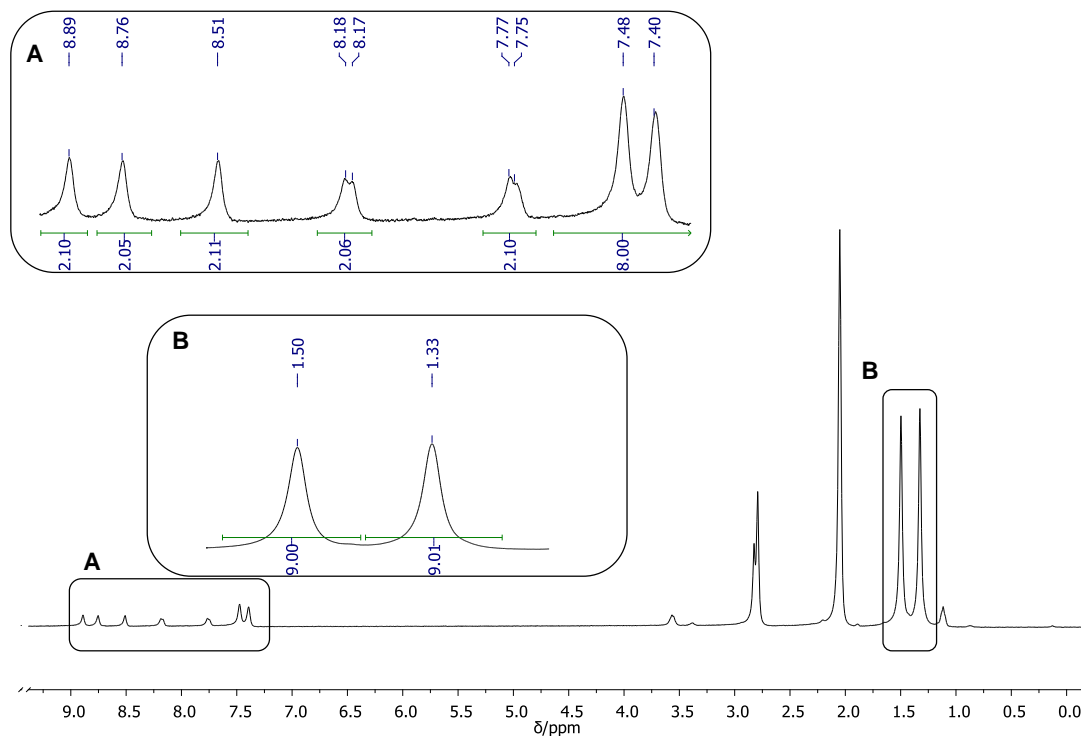


Figura 6.10 - Espetro de ^1H NMR (acetona- d_6) do composto $[\text{Ni}_2(\text{LC}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (4)

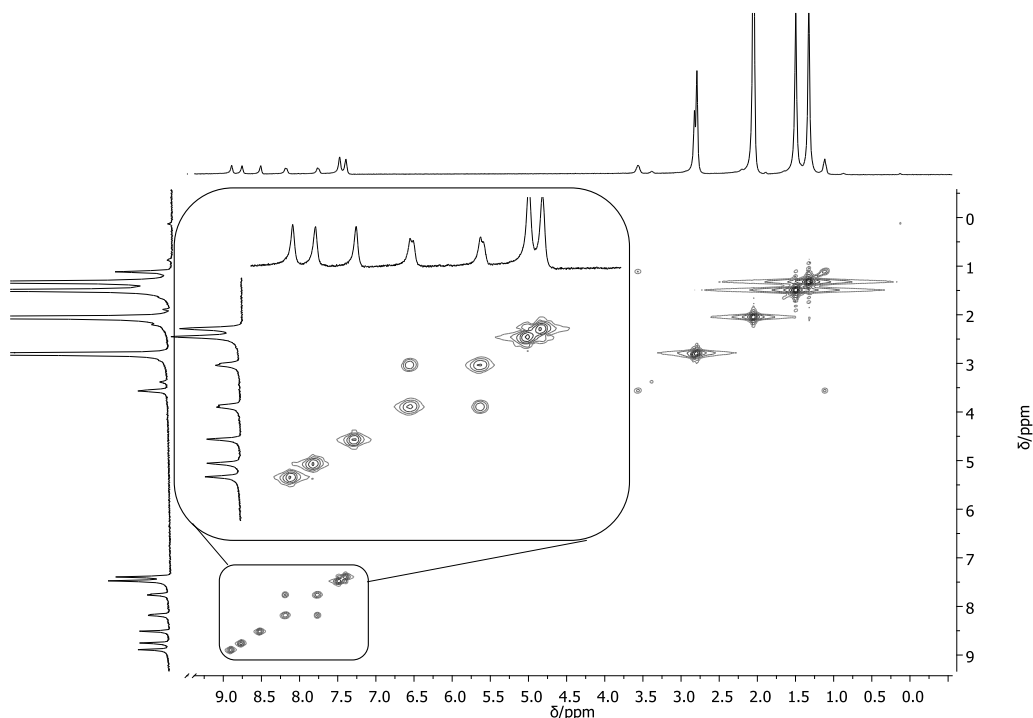
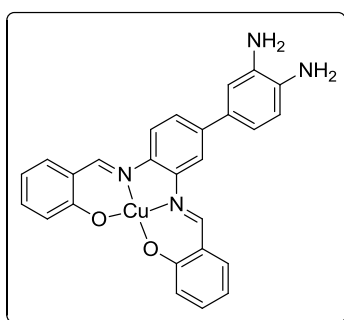


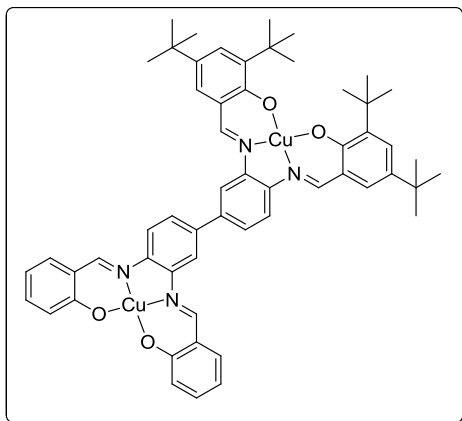
Figura 6.11 - Espectro de 2D COSY (acetona- d^6) do composto $[Ni_2(LC(CH_3)_3)_2]$ (4)

6.3.6. Síntese do complexo $[CuL_H(NH_2)_2]$ (B).



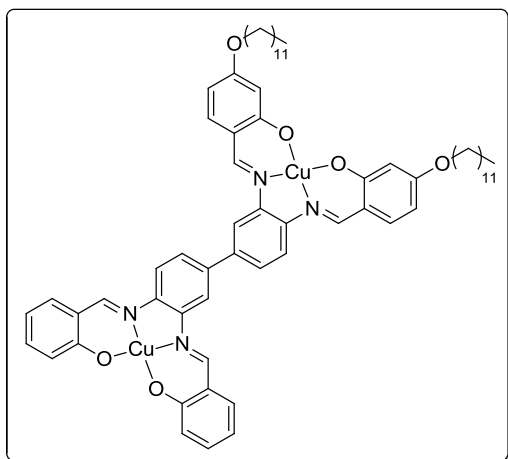
Uma mistura de hidrogenocarbonato de potássio (0,200 g, 1 mmol) e salicilaldeído (0,106 mL, 1 mmol) em etanol (8 mL) foi deixada durante 15 minutos sob agitação à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se uma solução de acetato de cobre(II) (0,100 g, 0,5 mmol) em etanol (8 mL) e deixou-se, novamente, sob agitação durante 30 minutos. Por fim, adicionou-se gota a gota, uma solução quente de 3,3'-diaminobenzidina (0,107 g, 0,5 mmol) em etanol (13 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante a noite. O sólido castanho escuro é filtrado e lavado a frio com etanol e éter dietílico para dar o produto pretendido (93%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3345 e 3281 (f, ν_{NH_2}), 3051 e 3011 (f, $\nu_{C-H_{arom}}$); 1609 (F, $\nu_{C=N}$); 1585 e 1525 (F, $\nu_{C=C_{arom}}$); 757 (m, $\delta_{C-H_{arom}}$). **Análise elementar (%)**: $C_{26}H_{20}CuN_4O_2 \cdot 0,69H_2O$ (496,44): exp. C 62,70 H 4,12 N 11,10 calc. C 62,90 H 4,34 N 11,29.

6.3.7. Síntese do complexo [Cu(L_H)Cu(L_{C(CH₃)₃)] (5)}



A uma solução de 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (0,117 g, 0,5 mmol) em etanol (5 mL) foi adicionada gota a gota uma solução de acetato de cobre(II) (0,050 g, 0,25 mmol) também em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota uma solução quente do composto **B** (0,121 g, 0,25 mmol) em DMF (10 mL) à mistura anterior. Por fim, depois da adição de três gotas de ácido fosfórico, a mistura foi deixada a cerca de 120 °C durante dois dias. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado com diclorometano para obtenção do produto na forma de filtrante. O filtrante é evaporado por pressão reduzida, lavado com *n*-hexano, redissolvido em diclorometano, filtrado e evaporado novamente para dar um sólido castanho avermelhado (42%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3005 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2954, 2904, 2851 (m, ν_{CH_3} e CH); 1612 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1583 e 1524 (F, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$); 1384 (m, δ_{CH_3}); 756 (m, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **HR-MS (ESI)**: Calc. para $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 977,3123$, exp $m/z = 977,3113$. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 1,12\text{H}_2\text{O} \cdot 0,12\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (1008,13): exp. C 67,31 H 6,37 N 5,56 calc. C 67,15 H 6,21 N 5,72.

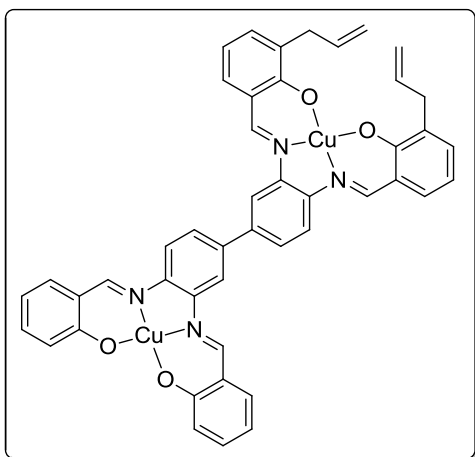
6.3.8. Síntese do complexo [Cu(L_H)Cu(L_{OC₁₂})] (6)



A uma solução de 4-(*n*-dodeciloxy)salicilaldeído²⁵ (0,153 g, 0,5 mmol) em clorofórmio (5 mL) foi adicionada gota a gota uma solução de acetato de cobre(II) (0,050 g, 0,25 mmol) em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota uma solução quente do composto **B** (0,121 g, 0,25 mmol) em DMF (10 mL) à mistura anterior. Por fim, depois da adição de três gotas de ácido fosfórico, a mistura foi deixada a cerca de 120 °C durante dois

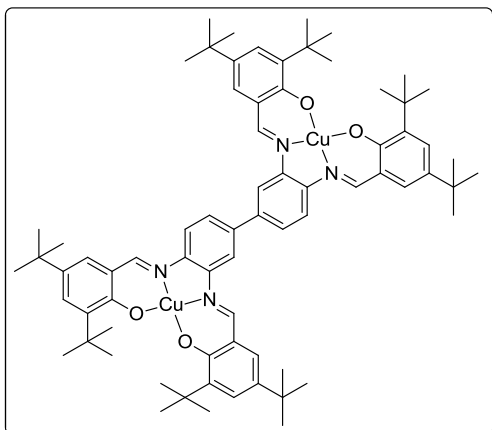
dias. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado com diclorometano para obtenção do produto na forma de filtrante. O filtrante é evaporado por pressão reduzida, lavado com *n*-hexano, redissolvido em diclorometano, filtrado e evaporado novamente para dar um sólido castanho escuro (43%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3065 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2954, 2919, 2851 (m, ν_{CH_3} e CH); 1612 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1583 e 1520 (F, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$); 1382 (m, δ_{CH_3}); 756 (f, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **HR-MS (ESI)**: Calc. para $\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 1121,4273$, exp $m/z = 1121,4311$. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_6$ (1123,41): exp. C 67,46 H 8,08 N 2,75 calc. C 68,43 H 6,73 N 4,99.

6.3.9. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{L}_\text{H})\text{Cu}(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH=CH}_2})]$ (7)



A uma solução de 3-aliilsalicilaldeído (76 μL , 0,5 mmol) em etanol (5 mL) foi adicionada gota a gota uma solução de acetato de cobre(II) (0,050 g, 0,25 mmol) em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota uma solução quente do composto **B** (0,121 g, 0,25 mmol) em DMF (10 mL) à mistura anterior. Por fim, depois da adição de três gotas de ácido fosfórico, a mistura foi deixada a cerca de 120 °C durante dois dias. A solução foi filtrada e o sólido foi lavado com etanol e éter para dar o produto, um sólido castanho esverdeado (74%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3054 (f, $\nu_{\text{CH=CH}_2}$); 3009 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2900 (f, ν_{CH}); 1652 (m, $\nu_{\text{CH=CH}_2}$); 1608 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1583 e 1536 (F, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$); 750 (m, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **HR-MS (ESI)**: Calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 833,1245$, exp $m/z = 833,1282$. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (887,92): exp. C 61,76 H 4,22 N 6,85 calc. C 62,22 H 4,54 N 6,31.

6.3.10. Síntese do complexo $[\text{Cu}_2(\text{L}_{\text{C}(\text{CH}_3)_3})_2]$ (8)



Uma mistura de 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldeído (0,234 g, 1 mmol) e 3,3'-diaminobenzidina (0,021 g, 0,1 mmol) em 13 mL de etanol foi deixada a refluxo durante 5h. Ao fim dessas 5h, quando a mistura encontrava-se cor de laranja, adicionou-se gota a gota uma solução de acetato de cobre(II) (0,040 g, 0,2 mmol) em etanol (5 mL). A mistura foi deixada sob

refluxo durante uma noite e filtrada no dia seguinte, sendo o sólido lavado com hexano e de seguida dissolvido em clorofórmio e filtrado para dar o produto puro, um sólido castanho esverdeado escuro (93%). **IV** (KBr, ν/cm^{-1}): 3039 (f, $\nu_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$); 2997, 2955, 2905 (F, ν_{CH_3} e CH); 1615 (F, $\nu_{\text{C=N}}$); 1581 e 1522 (F, $\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$); 1357 (m, δ_{CH_3}); 789 (m, $\delta_{\text{C-H}_{\text{arom}}}$). **HR-MS (ESI)**: Calc. para $\text{C}_{72}\text{H}_{91}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z = 1201,5627, exp m/z = 1201,5626. **Análise elementar (%)**: $\text{C}_{72}\text{H}_{91}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (1202,60): exp. C 71,63 H 7,66 N 4,60 calc. C 71,91 H 7,54 N 4,66.

6.4. Referências

1. W. L. F. Armarego e C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier, 2003.
2. A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, 1980.
3. I. C. P. Smith e D. E. Blandford, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, R509-R518.
4. T. W. G. Solomons e C. Fryhle, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2009.
5. D. A. Skoog e S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks/Cole Cengage Learning, 2004 .
6. D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders Coll. Publ., 1985.
7. W. Henderson e J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*, Wiley, 2005.
8. P. T. Kissinger e W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 702-706.
9. S. Bruckenstein e M. Shay, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 1295-1300.
10. M. R. Deakin e D. A. Buttry, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 1147A-1154A.

11. R. Schumacher, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 1990, **29**, 329-343.
12. V. Ferreira, A. Tenreiro e L. M. Abrantes, *Sens. and Actuators B*, 2006, **119**, 632-641.
13. V. Kertesz, J. Bacskai e G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 2877-2881.
14. J. Widera, M. Skompska e K. Jackowska, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 4125-4131.
15. X. Ke, L. L. Deng, P. K. Shen e G. F. Cu, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2010, **26**, 443-448.
16. X. Chen, Y.-L. Zhang, Y.-H. Su, W.-H. Meng, Q.-J. Xie e S.-Z. Yao, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, **23**, 1201-1206.
17. T. Schneider e D. A. Buttry, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 1992, **204**, 158-165.
18. C. Argirusis, S. Matic e O. Schneider, *Phys. Status Solidi A*, 2008, **205**, 2400-2404.
19. G. Friedbacher e H. Fuchs, *Pure Appl. Chem.*, 1999, **71**, 1337-1357.
20. P. C. Braga e D. Ricci, *Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications*, Humana Press, 2004.
21. P. Atkins e J. de Paula, *Physical Chemistry*, OUP Oxford, 2010.
22. V. Bellitto, *Atomic Force microscopy - imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale*, InTech, 2012.
23. J. M. Hollander e W. L. Jolly, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 193-200.
24. P. van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*, Wiley, 2011.
25. P. Zell, F. Moegele, U. Ziener e B. Rieger, *Chem. Eur.J.*, 2006, **12**, 3847-3857.

